



TITLE:

グラフト重合によるポリエチレン  
テレフタレート繊維の親水化とそ  
の繊維性能に関する研究(  
Dissertation\_全文)

AUTHOR(S):

大口, 正勝

---

CITATION:

大口, 正勝. グラフト重合によるポリエチレンテレフタレート繊維の親水化とその繊維性能に関する研究. 京都大学, 1992, 博士(工学)

ISSUE DATE:

1992-03-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/2964447>

RIGHT:

②

グラフト重合によるポリエチレン  
テレフタレート繊維の親水化と  
その繊維性能に関する研究

1 9 9 1

大 口 正 勝

# 目 次

序論	1
第1編 PET繊維へのビニルモノマーのグラフト重合と親水性機能付与	
第1章 ラジカル重合開始剤によるビニルモノマーのPET繊維への 2段階グラフト重合	17
第2章 ラジカル重合開始剤によるビニルモノマーのPET繊維への 1段階グラフト重合	45
第3章 アクリル酸、メタクリル酸グラフト化PET繊維のナトリウム 塩化反応に及ぼす多価金属イオンの影響	69
第1編のまとめ	80
第2編 アクリル酸／メタクリル酸 グラフト化PETの繊維特性	
第4章 グラフト重合による親水化PETの繊維特性	83
第5章 アクリル酸／メタクリル酸 グラフト化PET繊維の染色性 と微細構造	111

第6章 アクリル酸／メタクリル酸 グラフト化PET繊維の耐光性	123
第2編のまとめ	144
第3編 アクリル酸／メタクリル酸 グラフト化PET布帛の親水性と 着用感	
第7章 アクリル酸／メタクリル酸 グラフト化PET布帛の水分 移動特性	147
第8章 PET布帛の吸湿性と衣服内微空間湿度との関係	167
第3編のまとめ	181
発表論文リスト	182
謝辞	183

## 序 論

### 1. 緒 言

最も代表的な熱可塑性ポリエステル繊維であるポリエチレンテレフタレート（PET）繊維の生産は、脂肪族ポリアミド繊維（通称ナイロン）の開発（1938年）に遅れること約10年、1950年代に英国I. C. I. 社と米国Du Pont社が工業化したことに始まるが、学術的な研究はDu Pont社のW. H. Carothersらの脂肪族ポリエステルの合成とその繊維形成に関する研究に端を発する。しかし、脂肪族ポリエステルはいずれも融点が低く、繊維化に成功しなかった。1940年代になって英国Calico Printers Association社のJ. R. Winfieldらは、芳香族基をポリエステル主鎖に導入すると融点が上昇し、優れた繊維性能を有するポリエステルが得られることを見いだした<sup>1)</sup>。現在、PET繊維はその優れた機械的特性の故に著しい発展を遂げ、ナイロン、ポリアクリロニトリルとともに、3大合成繊維としての地位を築いていることは衆知の通りである。

PET繊維が木綿、羊毛などの天然繊維や再生セルロース繊維（レーヨン）と置き替わり、衣料用途や産業用途に浸透していった初期において、とりわけ衣料用途においては、PET繊維のイージーケア性や強さなど疎水性や力学的特性の優位性が評価され、多くの欠点は許容される傾向にあった。しかし、用途の拡大や多様化が進むにつれ、合成繊維固有の問題点が指摘されるようになり、開発とほぼ時を同じくして始まっていた改質研究に拍車がかかるようになった。



改質の目的としては、(i) 合成繊維のもつ優れた特性、たとえば高強度、耐薬品性などをさらに向上させようとするもの、(ii) 天然繊維に比べて劣っている性質、たとえば染色性、親水性、制電性、防汚性あるいは抗ピル性などを付与しようとするもの、(iii) 天然繊維にもない新しい性質、たとえば難燃性、抗菌性などを与えようとするもの、さらに(iv) 風合いや外観の品位を上げようとするもの、などがあげられる<sup>2)</sup>。

衣料用としてのPET繊維を考えると、微妙な風合いや外観の付与を別にすれば、着用感や機能性の面から天然繊維のもつ優れた親水性能を付与することが望ましい。PET繊維は疎水性の故に、衣服地を水で洗濯したあとのアイロン掛けが要らないという、いわゆるイージーケア性を有する反面、親水性、すなわち、水分移動特性に欠け、汗によるベタツキ感や蒸れ感に結びついて不快な着用感をもたらすからである。繊維の親水性を示す一つの尺度として公定水分率<sup>3)</sup>(相対湿度65%での平衡吸湿率)があるが、木綿は8.5%、羊毛は16.0%であるのに対して、PETは0.4%で、天然繊維に比べて1桁乃至それ以上低い値である。

一般に、親水性の高い繊維ほど快適な着用感を与えるとされており、これに関する研究も多い<sup>4~12)</sup>。衣服内の湿度が高まること、すなわち蒸れ感をなくするという面から、親水機能としては液体状態および気体状態の水分子を迅速に吸収することが望ましい<sup>4~7)</sup>。

したがって、快適な着用感を付与するための繊維の親水化には、主として人体から出る汗、すなわち液体状態および気体状態の水分子を吸収し、移動させる機能を付与することが重要となる。

疎水性繊維はまた、静電気を発生し易く、油に対する親和性が強いので防汚性

にも欠ける。したがって、親水化は衣料用PET繊維改質の中心的課題であり、これまでにいろいろな改質方法が報告されている。しかし、これら既報の改質方法の中では、後述するように技術の汎用性や経済性を考慮すると、ラジカル重合開始剤を用いるグラフト重合が最も有効性の高い方法と考えられる。しかしながら、グラフト重合によりPET繊維の表面だけでなく、繊維内部まで改質し親水性を付与する試みは、まだほとんど行われていない。

著者は、PET繊維の染色に用いられるキャリアー染色法がこの目的のためには有用であることに着目し、この原理を応用したPET繊維のグラフト重合を検討することにした。これはこれまでに報告されていなかったグラフト重合で、ラジカル重合開始剤を用い、PETの膨潤剤を含む水系乳化液中で重合する方法である。このグラフト重合は汎用の染色加工機を用いることも可能であり、実用化の可能性も高いと考えられたからである。

## 2. 合成繊維の親水化に関する既往の研究と本グラフト重合法の特徴

表1に、PET繊維を始めとする合成繊維の親水化方法<sup>13)</sup>を示す。PETのような疎水性の合成繊維に木綿なみの吸湿性を付与するためには、化学的な改質法をとらざるを得ない<sup>14)</sup>。これらのうち、実用的な見地からは作業性が良く経済的であること、使用する薬剤の熱的あるいは化学的安定性が良いこと、得られた繊維の力学特性や色調が損なわれないことなどが要求され、工業的には繊維の表面に親水性の層を形成さす(iv)の方法が主として実施されて来た。しかし、



Table 1 Representative methods for preparing hydrophilic synthetic fibers.

Classification	Methods for preparing hydrophilic synthetic fibers	Hydrophilic properties <sup>a)</sup> to be attained	
Chemical method	i) Copolymerization with hydrophilic monomer(s)	A	B
	ii) Graft polymerization with hydrophilic monomer(s)	A	B
	iii) Blending with hydrophilic compound(s)	A	B
	iv) Chemical modification of fiber surface	A	
	v) Conjugation with hydrophilic compound(s)	A	B
Physical method	vi) Various treatments to increase fiber surface area	A	

a) Properties [A] related to fiber surface and [B] related to fiber substrate.

この方法は繊維表面だけの改質であるため、十分な吸湿性は付与されない。高度の吸湿性を付与するためには、(iii) のブレンド法あるいは (v) の複合繊維化法が有効であるが、繊維の力学的諸特性を実用上問題のない範囲に維持しようとする限り、これらの方法では十分な親水化効果は得られない。したがって、繊維原料そのものを親水性ポリマーに改質する (i) の共重合化法か、疎水性の合成繊維に親水性ポリマーをグラフト重合する (ii) の方法に可能性が求められることになる。

共重合化によって親水性ポリマーを合成するという研究は、ポリアミド系に多い<sup>15, 16)</sup>。これは水に親和性を示す極性基の密度を、分子設計通りに合成し易いことによる。しかし、ポリエステルの場合は、合成原料となるジオール水酸基の求核反応性が対応するポリアミドの原料に比べて著しく低く、分子設計によるポ

リエステルの親水性改質は困難であり、エーテル基のような反応活性の低い親水基を導入する方法に限定されている<sup>16)</sup>。実際、ポリエチレングリコール類を共重合したポリエステル以外に、注目すべき成果は報告されていない<sup>17, 18)</sup>。加うるに、ポリエチレングリコール成分を含むポリエステルの吸湿性向上度は低く、耐光性や耐熱性も低下するので、吸湿性合成繊維の原料としては工業的な価値が低い。したがって、現在のところ親水性ビニルモノマーのグラフト重合による吸湿性PETの合成が、工業的に最も期待できる方法といえる。

合成繊維へのビニルモノマーのグラフト重合は、繊維原料となる高分子鎖へフリーラジカルを導入する方法が一般的で、この目的のために最もよく用いられている方法は、放射線あるいは電子線照射法である。

例えば、Maga<sup>19)</sup>は、ポリアミド繊維にアクリル酸またはマレイン酸を電子線照射法でグラフト重合し、導入されるカルボキシル基をNa塩あるいはCa塩型にすると、親水性、湿潤しわ回復性、制電性、融点などが向上することを報告している。これに類似した研究報告が、Tippetts<sup>20)</sup>によっても行われている。また、辻<sup>21)</sup>はポリプロピレン繊維にアクリル酸を $\gamma$ 線照射法でグラフト重合し、Na塩、Ca塩、あるいはアンモニウム塩型にして、親水性、摩擦帯電性、熱収縮性、熔融切断挙動に関する研究を報告している。

PET繊維への放射線および電子線照射グラフト重合に関する研究も少なくない。岡田<sup>22)</sup>によるアクリル酸、メタアクリル酸など親水性ビニルモノマーのグラフト重合と、得られた繊維あるいは布帛の親水特性、帯電防止性、染色性などに関する詳細な研究を、その代表として挙げる事ができる。しかし、放射線グラフト重合を工業的に実施する試みは未だに計画の段階で<sup>23)</sup>、大型放射線照射装置の設置、エネルギー利用効率の向上、処理速度の向上、均一なグラフト重



合物を得る処理条件の確立など、解決すべき課題は多い。特に、PET繊維は他の合成繊維に比べて、放射線照射によるフリーラジカルの生成効率は低く、また繊維に対するモノマーの親和性や繊維内部への拡散が極度に低いことも障害となっている<sup>24)</sup>。

次に研究例が多いのは、ラジカル重合開始剤（触媒）によるグラフト重合である。桜田ら<sup>25)</sup>はラジカル重合開始剤を各種の繊維に含浸させて、スチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリルのグラフト重合を試みている。ポリエステル繊維に対しては、セルロースやポリアミド繊維よりグラフト重合が起こりにくいこと、その原因として開始剤とモノマー、特に前者が繊維内部に浸入しにくいことを指摘している。鈴木、木戸らは、PET繊維をセリウム塩<sup>26)</sup>あるいはベンゾイルパーオキサイド(BPO)<sup>27)</sup>を含むアクリル酸溶液で処理してグラフト重合を行い、重合条件とグラフト率との関係を調べている。効率よくPET繊維にグラフト重合を生じさせるためには、PETに対して膨潤作用と分子切断作用をもつベンジルアルコールのような薬剤によって、グラフト重合に先立ち、無緊張下で高温前処理することが必要であることを見いだしている。

したがって、ラジカル重合開始剤を用いたグラフト重合では、開始剤やモノマーの繊維内部への浸透拡散を如何に促進するかが重要な問題となるが、鈴木らも指摘しているように、この目的のために開発されている前処理法はいずれも繊維物性を損なうため<sup>26)</sup>、工業的に実施する場合の支障となっている。

放射線や電子線照射による方法、ラジカル重合開始剤による方法以外で、PET繊維にビニルモノマーをグラフト重合する方法として、空気やオゾンによる酸化によりグラフト重合する方法<sup>28, 29)</sup>、グロー放電<sup>30)</sup>、あるいは低温プラズマ照射<sup>31, 32)</sup>による方法などが知られている。低温プラズマ照射法は工業的に実施

されたが<sup>32)</sup>、この方法では活性部が繊維表面にしか導入されず、実質的に繊維の表面改質にとどまる。つまり表面親水性、帯電防止性、防汚性など繊維表面が関与する機能は付与されるが、繊維基質が関与する機能の発現は期待できない。特に、吸湿性や染色性に関しては十分な機能を望めない。

前述したように、ラジカル重合開始剤を用いるグラフト重合により、PET繊維の表面だけでなく内部まで改質し、親水性を付与しようとする試みはまだほとんど行われていない。このような親水化法を開発するためには、PET繊維内部に開始剤やモノマーが速やかに浸透拡散し、かつ繊維特性を損なわないグラフト重合法を見いだすことが必要である。そこで著者は本研究を開始するにあたり、グラフト重合の開始剤やモノマーを染料に見立てて、PET繊維染色法の応用を考えてみることにした。

キャリアー染色法は、PET繊維の染色に用いられている代表的な染色法の一つであるが、この染色法はキャリアーと称されるPETの膨潤剤によって繊維構造を弛緩する方法で、染色温度は低くかつ染料の浸透拡散性が高いのが特徴である<sup>33~35)</sup>。したがって、ラジカル重合開始剤の分解を抑制し、モノマーとともに繊維内部に拡散させる効果が期待できる。また、この方法は通常のグラフト重合反応に溶媒として使う場合に比べて、膨潤剤の使用量が繊維重量に対し約10%程度であり、繊維が受ける損傷も小さいことが知られている。本研究では、疎水性PET繊維の親水化法として、このキャリアー染色法の特徴を応用し、ラジカル重合開始剤によるビニルモノマーのグラフト重合を検討した結果、予期された成果を得ることができた。



### 3. 本論文の概要

本論文は3編8章より成り立っている。第1編は、PET繊維へのビニルモノマーの1段階並びに2段階グラフト重合と、得られたグラフト化PET繊維の特性に関する結果をまとめたもので、第1章では、BPOを開始剤とし、これとPETの膨潤剤を含む乳化液でPET繊維を活性化した後、ビニルモノマーを重合する2段階のグラフト重合について検討した。活性化処理に用いるPETの膨潤剤としては溶解度パラメーター( $\delta$ )が9.0~10.5の有機溶媒、特に $\delta=9.5$ のモノクロルベンゼン(MCB)を用い、親水性ビニルモノマーとしてアクリル酸(AA)とメタクリル酸(MAA)の混合モノマーを用いると、非常に高いグラフト効率で、親水化PET繊維を合成することができることを見いだした。効率良くグラフト重合するための最適条件を確立すると共に、活性化処理浴中でのBPOの分解挙動、MCBの効果と役割を明らかにし、重合機構について言及した。また、得られる(AA/MAA)グラフト化PET繊維はNa塩化処理を施すことによってその親水性が増加し、グラフト率15%ではほぼ木綿なみの吸湿性PET繊維が得られることを明らかにした。

第2章では、第1章の結果を基に、AAまたは(AA/MAA)混合モノマーを含むBPO/MCB/乳化剤/水系の乳化液中で、PET繊維への1段階グラフト重合を試みた。乳化剤として、AAおよびMAAホモポリマーと高分子錯体(コンプレックス)を形成しない系、すなわち、高温で可溶力のある非イオン型とアニオン型界面活性剤の組合せ系あるいは非イオン・アニオン型界面活性剤を用いると、前章の2段階グラフト重合の場合と同じく、非常に高いグラフト率のものが得られることを見いだした。加うるに、最適グラフト重合条件下では、2

段階法に比べて1.5~3倍高いグラフト率になること、また、本章で開発した1段階法による(AA/MAA)混合モノマーのグラフト重合では、重合はPET繊維の内部まで進行して、均質なグラフト化PET繊維が得られることが判明した。

第3章では、(AA/MAA)グラフト化PET繊維の親水性を高めるために導入されたカルボキシル基のNa塩化処理を行い、このNa塩化反応に及ぼす水の硬度の影響を検討した。カルシウム塩水溶液によるモデル実験の結果から、(i)  $\text{Ca}^{2+}$ イオンによるポリカルボン酸のゲル形成がカルボキシル基のNa塩化反応を抑制するが、(ii) Na塩化処理系に金属イオン封鎖剤を添加すると、所望のNa塩化試料を調製できることを明らかにした。

第2編は(AA/MAA)混合モノマーをグラフト化することによって得られた改質PET繊維の親水性、繊維の形態と力学的、熱的性質および染色性について検討した結果をまとめたもので、第4章では、(AA/MAA)グラフト化PET繊維を衣料用に用いることを想定し、親水性、耐洗濯性、力学的性質、抗ピル性、および防融性について検討し、枝ポリマーに導入されたカルボキシル基にNa塩化処理を施すと、優れた吸湿性が付与されるのみならず良好な抗ピル性と防融性も改善されることを見いだした。他方、グラフト化に伴う力学的性質の低下は軽微で、本研究で開発したグラフト化はPET繊維の改質手段として非常に有用であることを実証した。

第5章では、(AA/MAA)グラフト化PET繊維が、分散性染料とカチオン性染料に対して染まり易くなることを確認すると同時に、染色性と繊維の微細構造との関係をX線回折と動的粘弾性測定から検討し、グラフト重合による易染色機構を明らかにした。



PET繊維の耐光性は(AA/MAA)混合モノマーのグラフト重合による親水処理によって低下するが、第6章では、各種ビニルモノマーをグラフト重合したPET繊維およびその染色物の耐光性を検討し、耐光性の低下はグラフト重合に用いた薬剤などが繊維に残存するために起こるのではなく、導入された枝ポリマーの吸湿性に基づくことを明らかにした。また、カルボキシル基を導入したPET繊維の場合、NaやCa塩型に比べて遷移金属イオンであるMn、Fe、Co塩型試料の方が耐光性低下の度合いは大きいことも見いだした。

第3編は上記グラフト化PET繊維の衣服用布帛としての特性を明らかにするために、汗に基づく水分移動特性並びに人体の肌と衣服材料との間に存在する、いわゆる衣服内微空間の湿度変化を検討した結果をまとめたもので、第7章において、(AA/MAA)混合モノマーをグラフト重合したPET布帛の吸湿性と放湿性の経時変化を木綿のそれと比較検討し、最適条件で合成されたグラフト化PET布帛の吸湿および放湿特性は木綿とはほぼ同程度であるが、繊維間隙への吸水量は木綿より多く、その放水は木綿より速いことを明らかにした。

第8章では、上記の木綿と同程度の水分移動特性を有するグラフト化PET繊維の衣料材料としての適性を評価するために、衣服内微空間モデル装置を用いて発汗状態での相対湿度の経時変化を比較検討し、(AA/MAA)グラフト化PET繊維のように吸湿性の高い布帛は、発汗時における衣服内微空間の湿度上昇を抑制して蒸れ感を少なくし、着用時の快適性を与える衣服材料として適していることを示した。

これによって、緒言で述べたような親水性PET繊維が比較的簡単な方法で得られることがわかり、実用化の可能性の高いPET繊維の改質法であると結論した。

- 1) J. R. Whinfield, J. T. Dickson ; Brit. Pat. 578,079 (1946) ; J. R. Whinfield ; Nature, 158, 930 (1946) ; J. R. Winfield ; Text. Res. J., 23, 289 (1953)
- 2) 松谷浩一 ; 繊維と工業, 5, 464 (1972) ; 岡太 昭 ; 織学誌, 29, P-321 (1973) ; 大口正勝 ; 染色工業, 29, 584 (1981) ; 遠山俊六 ; 染色工業, 34, 54 (1986) など
- 3) 「化繊便覧」, 化繊協会 (1979年版)
- 4) J. R. Spencer-Smith ; Text. Res. J., 36, 855 (1966)
- 5) 弓削 治 ; 織消誌, 15, 261 (1974)
- 6) 諸岡晴美, 丹羽雅子 ; 家学誌, 30, 320 (1979)
- 7) 原田隆司, 土田和義 ; 織機誌, 36, p-586 (1983)
- 8) J. H. Andreen, J. W. Gibson, O. C. Wetmore ; Text. Res. J. 23, 11 (1953)
- 9) 平山順之 ; 織学誌, 19, 582, 769 (1963)
- 10) 丹羽雅子, 内野政子, 森下文子 ; 8, 249 (1967)
- 11) H. N. Yoon, A. Buckley ; Text. Res. J., 54, 289 (1984)
- 12) R. N. DeMartino ; Text. Res. J., 54, 516 (1984)
- 13) 大口正勝 ; 織学誌, 37, P-252 (1981)
- 14) 高分子学会・高分子と水に関する委員会編 ; 「高分子と水分」, 幸書房, p. 219 (1972)
- 15) 辻和一郎 ; 織消誌, 19, 15 (1978)



- 1 6) 伊藤信也 ; 化繊月報, 1980, (2), 49
- 1 7) D. Coleman ; J. Polymer Sci., 14, 15 (1954)
- 1 8) F. T. Wallenberger ; Text. Res. J., 48, 577 (1978)
- 1 9) E. E. Magat, I. K. Miller, D. Tanner, J. Zimmerman ; J. Polymer Sci., Part C, 1963, (4), 615
- 2 0) E. A. Tippetts, J. Zimmerman ; J. Appl. Polymer Sci., 8, 2465(1964)
- 2 1) 辻和一郎, 池田徹雄, 黒川洋子, 中谷 登 ; 織学誌, 23, 327 (1967) : W. Tsuji, T. Ikeda, M. Hamanaka, Y. Ikeda ; Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 50, 83 (1972)
- 2 2) 岡田紀夫, 嶋野泰尚, 梶加名子, 桜田一郎 ; 日本原子力発電所大阪研究所における放射線化学の基礎研究, JAERI, 5027, 42, 50 (1971) : JAERI, 5028, 35, 43, 52 (1973) : JAERI, 5030, 60 (1975)など
- 2 3) A. S. Hoffman, G. R. Berbeco, R. Gomes-Cassers ; Textilveredlung, 2, 327 (1967) : A. S. Hoffman ; 「繊維のグラフト重合」, 大阪科学技術センターにおける講演 (1970年10月 5日)
- 2 4) T. Memetea, V. Stannett ; Polymer, 20, 465 (1975)
- 2 5) 桜田一郎, 坂口康義, 酒井保伊 ; 織学誌, 21, 136 (1965)
- 2 6) 鈴木公宏, 木戸猪一郎, 田辺直人 ; 織学誌, 28, 343 (1972)
- 2 7) 鈴木公宏, 木戸猪一郎, 南部喜代治 ; 織学誌, 29, 419 (1973)
- 2 8) V. V. Korshak, K. K. Mozgova, M. A. Shkolina ; J. Polymer Sci., Part C, 1963, (4), 753
- 2 9) V. V. Korshak, K. K. Mozgova, Yu V. Egorova ; J. Polymer Sci., Part A-1, 6, 2715 (1968)

- 3 0) G. A. Byrne, K. C. Brown, ; J. Soc. Dyers & Colourists, 88, 113 (1972)
- 3 1) S. M. Suchecki ; Text. Ind. 135, (12), 74 (1971)
- 3 2) S. M. Suchecki ; Text. Ind. 139, (3), 91 (1975)
- 3 3) E. Waters ; J. Soc. Dyers & Colourists, 66, 909 (1951)
- 3 4) 根本嘉郎, 境 文義, 勝又 秀 ; 「キャリヤー染色の理論と実際」, 繊維研究社, p.1 ほか(1971)
- 3 5) 黒木宣彦 ; 「染色理論化学」, 横書店, p.508 (1969)

## 第 1 編

PET 繊維へのビニルモノマーの

グラフト重合と親水性機能付与

# 第1章 ラジカル重合開始剤による ビニルモノマーのPET繊維への 2段階グラフト重合

## 1. 緒言

ポリエチレンテレフタレート（PET）繊維に代表される合成繊維は、優れた機械的性質を持つ反面、吸湿性、吸水性などの親水性や、帯電防止性、防汚性に欠け、熱溶解し易く、毛玉（ピル）を発生し易いなどの欠点を有している。PET繊維の持つこれらの欠点を改善する手段として、序論で述べた如く、親水性ビニルモノマーのグラフト重合による改質が数多く研究されており、放射線<sup>1)</sup>、グロー放電<sup>2)</sup>、低温プラズマ照射<sup>3)</sup>、重合開始剤<sup>4)</sup>による方法などが報告されている。しかし、これらの方法の多くはグラフト重合効率や均一性が低いという欠点があり、一方では、グラフト重合効率を上げれば繊維物性が損なわれるという問題があった。加うるに、工業化を目的とする場合、装置的な問題を考慮しておく必要がある。著者は、これらの諸問題を解決するために、PET繊維に対するキャリアー染色の処方ビニルモノマーのグラフト重合に適用することを試みた。この実用的な方法でPET繊維にビニルモノマーをグラフト重合することができれば、通常の後加工法では得られない、耐久性のある特異的な改質ができると考えたからである。

本章では、ベンゾイルパーオキサイド（BPO）を開始剤とし、これを含む水系乳化液にPET繊維を浸漬してグラフト重合の開始点を導入するための活性化



処理を行った後、ビニルモノマーを重合する2段階のグラフト重合について検討した。

## 2. 実 験

### 2. 1 試料

実験用のPET試料としては、洗浄・熱セット済みの仮撚加工糸インターロック(75デニール/36フィラメント、重量115 g/m<sup>2</sup>、東洋紡ポリエステル)を、沸とう水で1時間抽出し、乾燥したものを使用した。

### 2. 2 試薬

グラフト重合に用いたビニルモノマーのうち、アクリル酸(AA)、メタクリル酸(MAA)、N,N-ジメチルアクリルアミド(DMAAm)、酢酸ビニル(VAc)、メチルメタクリレート(MMA)、スチレン(St)、アクリロニトリル(AN)およびN-ビニル-2-ピロリドン(VP)は、試薬1級品を窒素雰囲気下で減圧蒸留したものを用いた。アクリルアミド(AAm)は、試薬1級品を蒸留精製したベンゼンから2回再結晶化して精製し、ビニルスルホン酸ナトリウム(Na・VS)は試薬特級品をそのまま使用した。

重合開始剤BPO、PETの膨潤剤モノクロルベンゼン(MCB)およびその他の有機溶剤は試薬1級品を用い、乳化剤のポリオキシエチレンラウリルエーテル(ノイゲンET・160、HLB=16、第一工業製薬(株))は工業用品を

そのまま使用した。

### 2. 3 活性化処理

BPOの1重量部とノイゲンET・160の2重量部を、MCBまたは他の有機溶剤の8重量部に溶解し、これを1000重量部の水に攪拌しながら混入して乳化液を調製した。調製した乳化液150 mlとPET編地約3 gとを耐圧型ステンレスポットに注入して密封し、所定温度の油浴中で所定時間回転攪拌し、PETの活性化処理を行った。活性化PET編地は水洗いし、グラフト重合に供試した。

### 2. 4 BPOの定量分析

活性化処理液中のBPOの分析は、試料溶液を氷酢酸とヨウ化カリウムで処理した後、ナトリウムチオサルフェートで滴定する方法で行った<sup>5)</sup>。

### 2. 5 グラフト重合

AA、MAA、AAm、DMAAm、VAc、VPおよびNa・VSは所定濃度(vol%, 但しAAmとNa・VSはwt%)の水溶液とし、MMA、StおよびANはノイゲンET・160の水溶液(1%)を用いて所定濃度の乳化液としてグラフト重合液を調製した。グラフト重合は、重合液150 mlと活性化PET編地約3 gをステンレスポットに入れ、ポット空間部を窒素ガスで置換した後、

密封し、所定温度の油浴中で所定時間回転攪拌して行った。

副生ホモポリマーの抽出は使用モノマーに応じて下記のように行った。AA、AAm、DMAAm、VP、Na・VS；沸とう水で5時間。MAA；0.5%の炭酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )水溶液で室温、2昼夜。VAc；沸とうベンゼンで5時間。AN；ジメチルフォルムアミドで室温、2昼夜。なお、混合モノマーによるグラフト生成物の抽出は、それぞれ成分モノマーに対する抽出法を併用して行った。抽出済みのグラフト化PET繊維は風乾ののち減圧下、50℃で1昼夜乾燥し、下式から初期重量に対する重量増加率（見掛けのグラフト率）を測定した。これを単にグラフト率として表示した。

$$\text{グラフト率 (\%)} = \frac{[(\text{グラフト化生成物重量}) - (\text{PET重量})] \times 100}{(\text{PET重量})}$$

## 2. 6 グラフト化PET繊維の染色

(AA/MAA) 混合モノマー（モル比4.5/5.5）によりグラフト重合したPET繊維をC. I. Basic Red 95（6%owf）を含むpH 5.0の染浴を用い、浴比1:100で120℃、1時間染色した。

## 2. 7 AAおよびMAAグラフト化PET繊維のNa塩化と吸湿率の測定

グラフト化PET繊維のNa塩化反応は、0.2%の $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液を用い、浴比1:100で80℃、30分間行った。吸湿率は絶乾試料を20℃、65%RHの雰囲気中に48時間静置したときの重量増加率として求めた。

# 3. 結果と考察

## 3. 1. グラフト効率に及ぼす活性化処理温度の効果

PET繊維中に生成するグラフト重合開始点の量は、グラフト重合の効率に直接影響するが、これは開始剤BPOのPET繊維内部への拡散速度とBPOラジカルの生成および消滅速度とによって決まると考えられる。一般に、処理温度が高いか、処理時間が長くなれば、BPOのPET繊維内部への拡散が進み吸着量は増大するが、同時にBPOラジカルの生成と消滅も増大するため、グラフト重合を効率よく行うためには重合条件の設定が重要となる。そこでまず、活性化処理温度の効果について検討を行った。

BPO/MCB/ノイゲンET・160/水=1/8/2/1000からなる乳化液にPET繊維を浸漬し、所定温度で30分間活性化処理を行い、ついで、10vol%のAA水溶液（1.64mol/l）を用いて、100℃で1時間グラフト重合を行った。活性化処理温度とグラフト率との関係について、得られた結果を図1に示す。

80～85℃で活性化処理を施した時、最も高いグラフト率が得られた。この温度はPETのガラス転移点（Tg）に相当し<sup>6)</sup>、放射線同時照射法および触媒法グラフト重合においても、幹ポリマーのTg付近でグラフト重合を行うと高いグラフト率のものが得られるという、E. Shambergerらの報告<sup>7)</sup>とよく符合する。



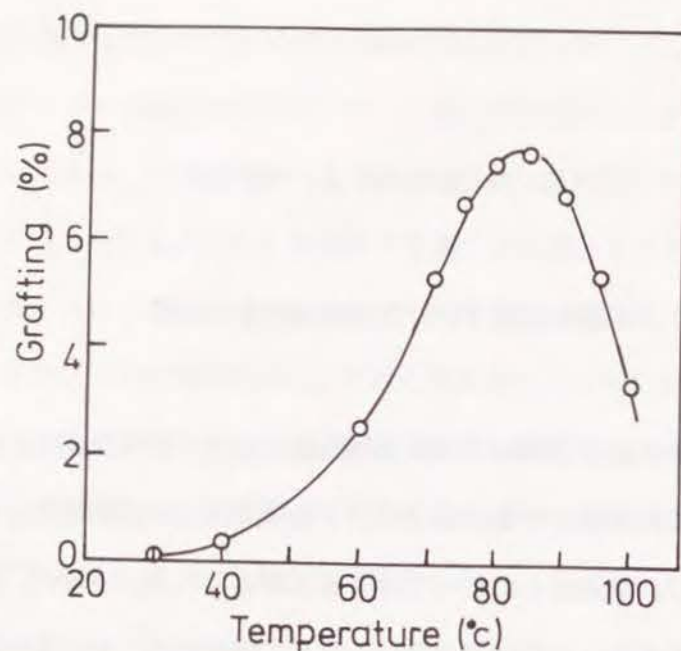


Fig. 1 Effect of temperature of pretreatment on grafting of acrylic acid onto poly-(ethylene terephthalate) (PET).  
 Pretreatment: Emulsion [benzoyl peroxide (BPO)/monochlorobenzene/polyoxyethylene lauryl ether (HLB=16)/water= 1/8/2/1000 (by wt.) ], 30min.  
 Grafting: 10 vol.%(1.64 mol/l) acrylic acid aqueous solution, 60min. at 100°C.

しかし、熱水処理によってPETのT<sub>g</sub>は低下することが報告されている<sup>8)</sup>。さらに、トリクロルベンゼンのような染色用キャリアーを吸尽したPETのT<sub>g</sub>は、通常のPETに比べて約20°Cも低下するとの報告もあるので<sup>9)</sup>、PETに対して膨潤効果を持つMCB<sup>10)</sup>を含有する活性化処理浴の中で、PETのT<sub>g</sub>は80°Cよりかなり低くなっていると推察される。したがって、図1の極大値を示す温度は、PETのT<sub>g</sub>より高温であり、BPOのPET繊維内部への拡散が

顕著となる温度と考えられる。すなわち、BPOのPET繊維内部への拡散が充分に行われた結果、活性点が増大し、グラフト重合の開始点が最も効率よくPET繊維内に導入されたものと解釈すべきであろう。

つぎに、活性化処理時間の効果を調べた。その結果を図2に示す。活性化処理温度が高くなると、短時間でグラフト重合活性は最大になり、その後急激に失活することがわかった。これは、高温になるほどBPOのPET繊維内部への拡散と分解速度が速くなることを示唆している。75°C以下の低温処理で最高グラフ

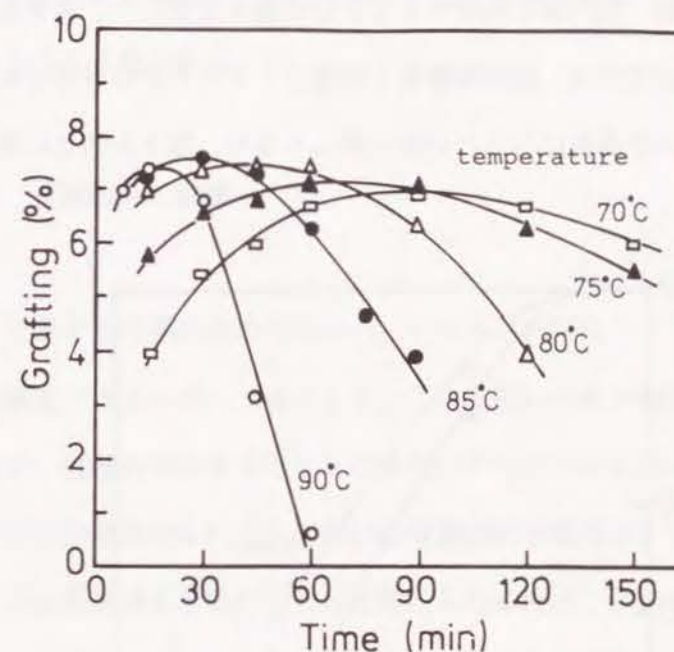


Fig. 2 Relation between conditions (temp. & time) of pretreatment and percent grafting of acrylic acid onto PET.  
 Pretreatment: Emulsion is the same as shown in Fig. 1.  
 (○); 90°C, (●); 85°C, (△); 80°C, (▲); 75°C, (□); 70°C.  
 Grafting: Conditions are the same as shown in Fig. 1.

ト率を得るためには、1時間以上の活性化処理が必要であるが、グラフト率は相対的に低くなる。これはBPOの拡散が遅くなるためと考えられる。

### 3. 2 BPOの分解挙動

活性化処理に伴うBPOの分解挙動を明らかにするために、BPO/MCB/ノイゲンET・160/水=1/8/2/1000の乳化液を所定温度で30分と1時間処理した後、乳化液に残存するBPOの量を定量した。結果を図3に示す。75℃以下の温度では、処理時間を1時間としてもBPOはほとんど分解されないが、75℃より高温になると分解が激しくなり、図1と図2に見られた高

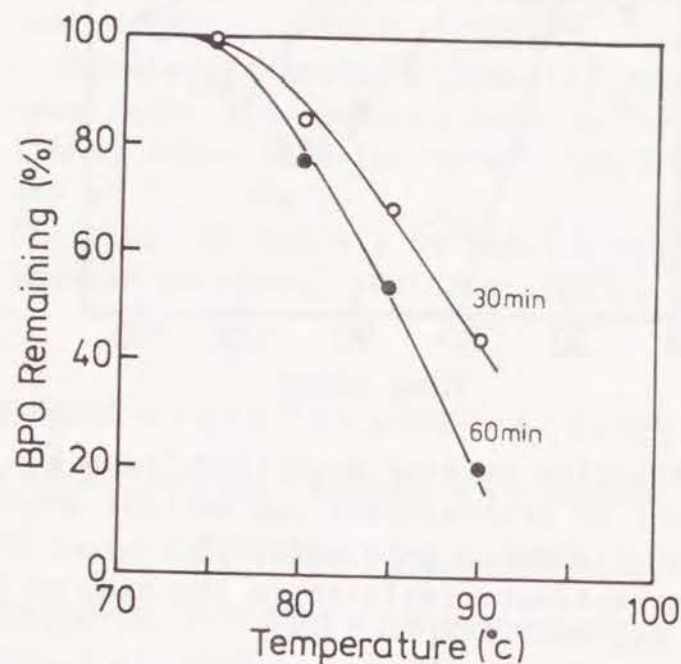


Fig. 3 Decomposition of BPO in pretreatment. Emulsion is the same as shown in Fig. 1. Reaction time: (○); 30min., (●); 60min.

温あるいは長時間の活性化処理によるグラフト率の低下と良く対応する。

活性化処理液中でのBPOは、MCBの中に溶解しているものと考えられる。事実、80℃で1時間処理後のBPO残存率は78%であったが(図3)、この値はBPOはMCB中79.8℃、1時間の処理条件で18.0%分解するという、K. Nozakiら<sup>11)</sup>の結果ともよく一致している。これは、BPOの分解速度がPETの膨潤剤として用いる有機溶剤の種類によって異なることを示唆する。また、BPOはMCB中に溶解したままPET繊維中へ拡散していくと思われるので、PET繊維中に存在するBPOの分解挙動は図3の結果とかなり近いものであると予想される。

### 3. 3 有機溶剤の影響

PETに対する有機溶剤の作用については多くの研究<sup>12-16)</sup>があり、一般にPETの溶解度パラメーター( $\delta = 10.7$ )に近い $\delta$ 値をもつ溶剤ほど、PETを膨潤させ、機械的強度を変化させる度合いが大きいことはよく知られている。本研究の活性化処理においても、用いる有機溶剤の種類によりBPOのPET繊維内部への拡散速度に差異が生じると考えられるため、BPO/溶剤/イノゲンET・160/水=1/8/2/1000の乳化液を調製し、PET繊維を85℃で30分間活性化処理した後、10 vol%のAA水溶液でグラフト重合し、グラフト重合に及ぼす有機溶剤の効果について検討した。使用した溶剤の $\delta$ 値<sup>17)</sup>とグラフト率との関係を表1と図4に示す。 $\delta$ 値が9.0~10.5のハロゲン化溶剤ないしは、メチルベンゾエートを活性化処理の溶剤として用いたときに高いグラフト率が得られ、 $\delta = 9.5$ 付近でグラフト率は最大となった。



Table 1 Effects of organic solvents used in pretreatment on grafting of acrylic acid onto PET.

Solvent	Solubility parameter (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	Grafting of acrylic acid (%)
Hexane	7.3	4.3
Cyclohexane	8.2	4.0
Xylene	8.8	4.2
Trichloroethylene	9.2	7.0
Monochlorobenzene	9.5	7.6
Tetrachloroethane	9.7	7.7
Acetone	9.9	3.2
o-Dichlorobenzene	10.0	7.4
m-Cresol	10.2	3.3
Methyl benzoate	10.5	7.3
2,3-Butanediol	11.1	3.7
Benzyl alcohol	12.1	3.0
Ethanol	12.7	2.5
Methanol	14.5	2.5

Pretreatment: Emulsion [BPO/solvent/polyoxyethylene lauryl ether (HLB=16)/water=1/8/2/1000 (by wt.)], 30min. at 85°C.

Grafting: Conditions are the same as shown in Fig.1.

W. R. Moore<sup>12)</sup> は、有機溶剤との関係で非晶質PET皮膜の密度と膨潤度を測定して、 $\delta = 9.7$  と  $12.0$  の付近に極大値を示すことを認め、この現象はPETのカルボニル基の塩基性と、酸素原子にはさまれたメチレン基の酸性に基づく2種類の溶媒和によると説明している。B. H. Knox<sup>13)</sup> も類似の現象を観察し、PETは化学的に異なる芳香族基 (I) と脂肪族基 (II)

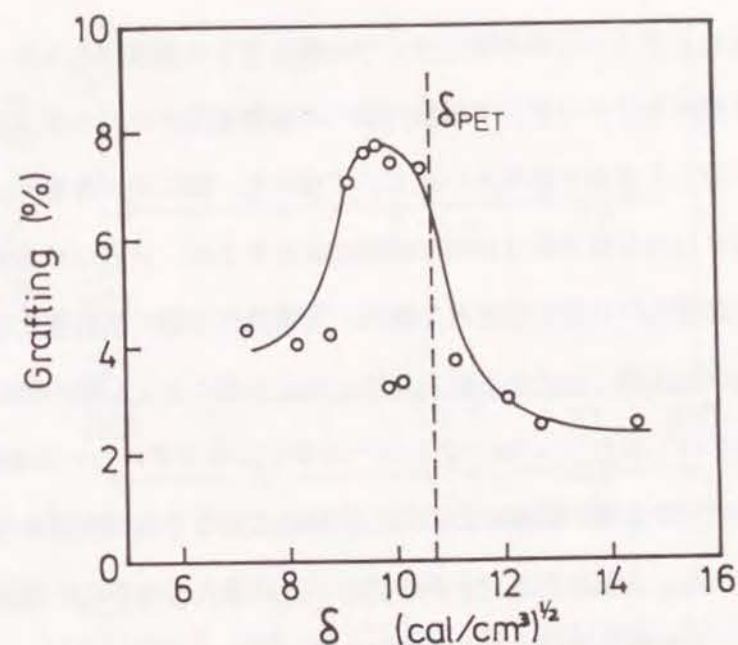
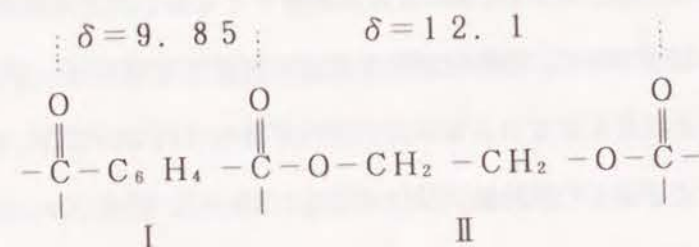


Fig.4 Relation between solubility parameter ( $\delta$ ) of organic solvents used in pretreatment and percent grafting of acrylic acid onto PET. Pretreatment and grafting: Conditions are the same as shown in Table 1.

が交互に結合した化学構造を有しているため、下図に示すように、溶媒に対して2成分系と類似の性質を示すと結論している。



活性化処理においても、PET繊維が膨潤すればBPOは拡散し易くなるはず

であるが、 $\delta$  値とグラフト率の間には1つの極大点しか観測されなかった。これは、グラフト率がBPOのPET繊維内部への拡散速度のみならず、分解速度にも関係していることを示す結果といえる。すなわち、既に述べた如く、活性化処理浴中でのBPOの分解挙動は溶剤の種類に依存するが、BPOの分解を促進する度合いは、高度にハロゲン化された溶剤<芳香族化合物<脂肪族化合物<エーテル類、アルコール類、モノヒドロキシフェノール類<アミン類の順に大きくなることが報告されており<sup>11)</sup>、m-クレゾールやベンジルアルコールを溶媒として用いたときグラフト率が低かったのは、溶剤によりBPOの分解が促進された結果と考えられる。 $\delta$  値とグラフト率の間に1つの極大点のみしか観測されなかったことは、この溶媒効果によるものと思われる。

### 3. 4 活性化処理後の重合活性の維持

本節では活性化処理後、所定時間試料を放置し、グラフト重合までの試料放置時間とグラフト重合活性との関係を検討した。図5に結果を示す。BPO/MCB/ノイゲンET・160/水=1/8/2/1000の乳化液を用い、85℃で30分間PET繊維を活性化処理した後、直ちに1分間の水洗を行い、室温で所定時間放置した後、10 vol%のAA水溶液で100℃、1時間グラフト重合を行った時の結果である。活性化試料を室温で放置する限りは、1ヶ月後でも活性化処理直後とほとんど変わらない重合活性が維持されていることを示す。

PETに対するStの放射線グラフト重合において、幹ポリマー上に生成する照射エネルギー当りの枝の数は、前照射法よりも同時照射法の方が多いことが知られているが<sup>17)</sup>、これはラジカルの生成とモノマーが反応に至るまでの時間差

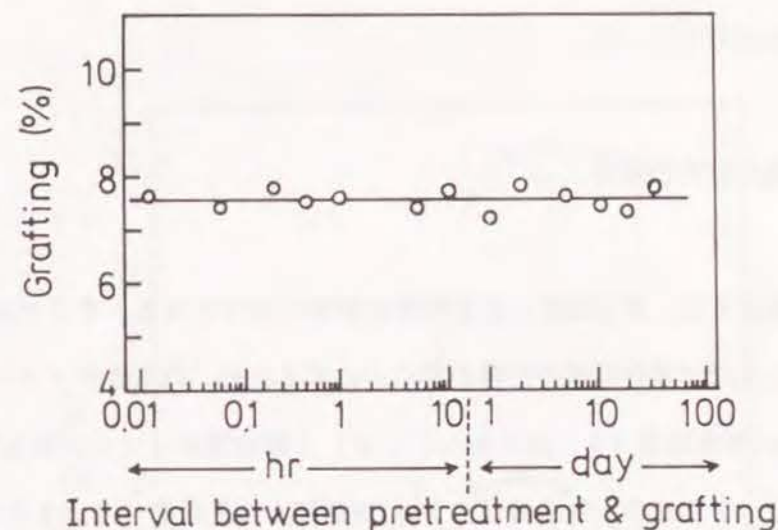


Fig.5 Effect of the interval between pretreatment and grafting on percent grafting of acrylic acid onto PET.  
Pretreatment: Emulsion is the same as shown in Fig.1. 30min. at 85 °C.  
Grafting: Conditions are the same as shown in Fig.1.

を反映しているものと考えられ、ラジカルの経時的消滅を示している。一方、PET繊維の活性化処理によってラジカルが生成したとしても、室温とは言え、1ヶ月以上も安定に存在するとは考え難い。したがって、本研究のグラフト重合はPET分子鎖中に生成したフリーラジカルによるものではなく、PET繊維内部に拡散・浸透し保持されたBPOあるいはその分解物に由来するパーオキサイドによるものと考えられる<sup>18)</sup>。事実、活性化処理したPET繊維を沸とう水で抽出処理すると、グラフト重合活性は次第に減少し、約1時間沸とう水で抽出処理すると、ほぼ完全に失活する。

なお、以後のグラフト重合に関する検討において、PET繊維の活性化処理は



本節と同様の処方で行った。

### 3. 5 重合温度の効果

グラフト重合では、重合温度と反応時間は重要な因子となる。そこで本節ではグラフト率に及ぼす重合温度の影響を明らかにするため、親水性モノマーであるAAの10 vol%水溶液(1.64 mol/l)と親油性モノマーであるStをノイゲンET・160の1%水溶液に5 vol%添加した乳化液(0.46 mol/l)を用い、種々の温度で1時間グラフト重合を行った。結果を図6に示す。

同一重合条件では、親水性モノマーであるAAに比べ、疎水性モノマーStの方が高いグラフト率を示したが、いずれの場合もグラフト重合は80℃以上で起こり、100~110℃でグラフト率は最大値となった。グラフト率が80℃以上で急に立ち上がるのは、PET繊維内部に拡散したBPOの分解が、活性化処理浴中におけるBPOと同じように70~80℃以上で急激に起こり、モノマーのPET繊維内部への拡散が増大することによる。さらに高温でグラフト率が低下するのは、生成ラジカルの失活およびホモポリマーの生成によるモノマーの減少などによるものであろう。

図7は、AAのグラフト重合時間とグラフト率との関係である。グラフト率は重合開始から45分間位までは時間とともに上昇するが、それ以後はほとんど上昇しないことがわかる。

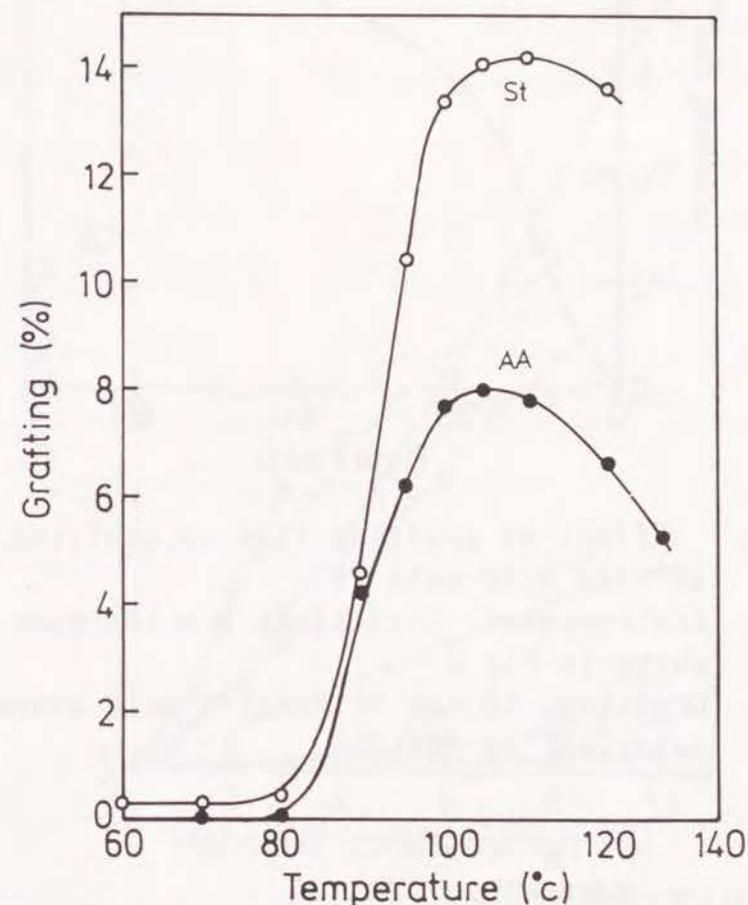


Fig.6 Effect of grafting temperature on percent grafting of acrylic acid or styrene onto PET.

Pretreatment: Conditions are the same as shown in Fig.5.

Grafting: (●); acrylic acid, 10 vol. % (1.64 mol/l) aqueous solution, (○); styrene, 5 vol. % (0.46 mol/l) emulsion. 60min.



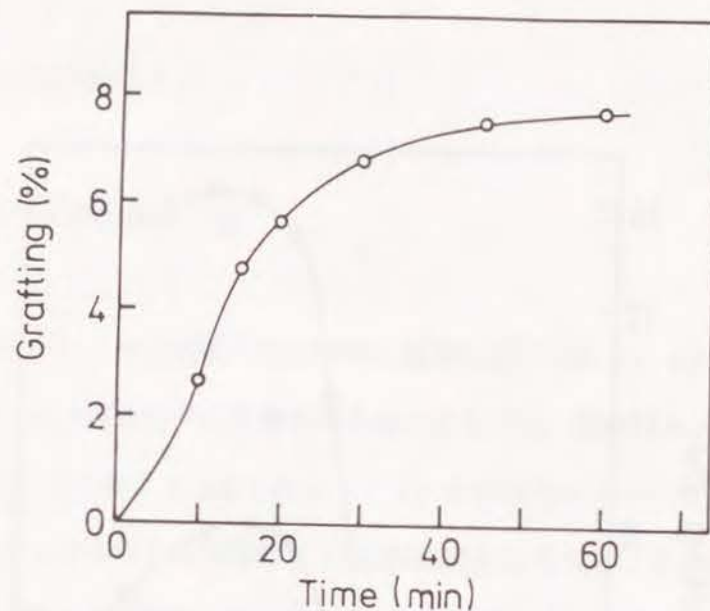


Fig. 7 Effect of grafting time on grafting of acrylic acid onto PET.  
Pretreatment: Conditions are the same as shown in Fig. 5.  
Grafting: 10 vol % acrylic acid aqueous solution, at 100 °C.

### 3. 6 モノマーの種類とグラフト率

各種ビニルモノマーのグラフト重合のし易さを比較するため、100 °C、1時間の条件でグラフト重合を行った。結果を図8に示す。AN、MMA、MAAおよびStのグラフト率は高く、AAがこれらに次ぐグラフト率を示した。AAmとVAcおよびDMAAmの場合には、低いグラフト率のものしか得られなかった。VAcの場合は、重合の進行につれ、またモノマー濃度が高くなるにつれ溶液が白濁し、AAmおよびDMAAmの場合は、溶液が非常に粘稠になって、明らかに大量のホモポリマーが生成したことが観察された。VPとNa・VSの場

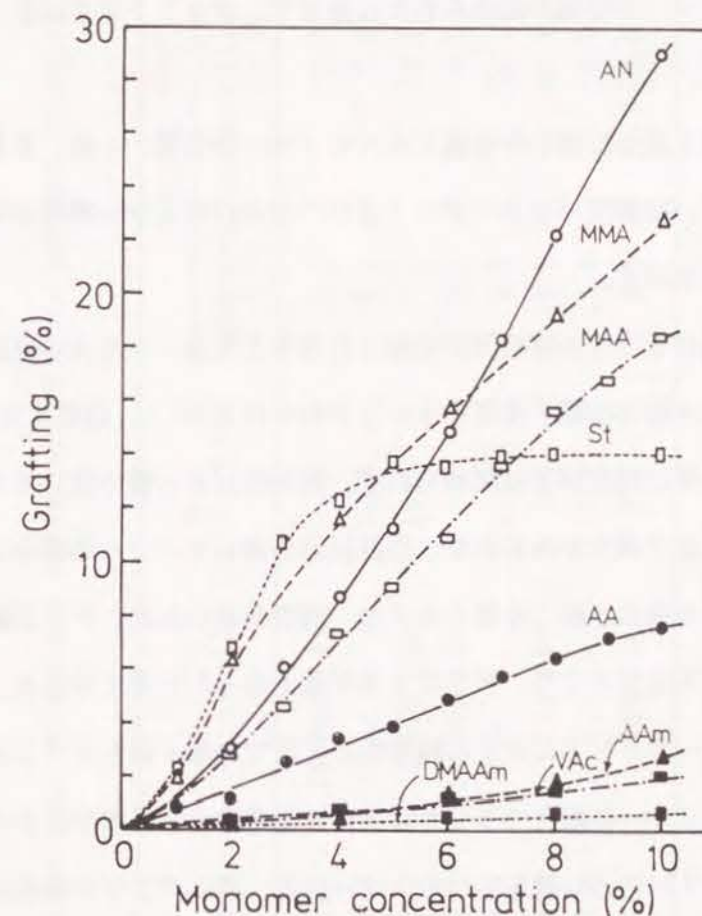


Fig. 8 Grafting of various vinyl monomers onto PET.

Pretreatment: Conditions are the same as shown in Fig. 5.  
Grafting: (○); acrylonitrile, (△); methyl methacrylate, (□); styrene, (◻); methacrylic acid, (●); acrylic acid, (▲); acrylamide, (■); vinyl acetate, (▣); N, N-dimethylacrylamide. 60 min. at 100 °C. Under these reaction conditions, grafting of neither N-vinyl-2-pyrrolidone nor sodium vinyl sulfonate onto PET took place.

合は、ホモポリマーの生成が認められたに過ぎず、グラフト重合は起こらなかった。

表2にグラフト重合に用いた各種ビニルモノマーのQ値、e値、生長反応速度定数( $k_p$ )<sup>20)</sup>、溶解度パラメーター( $\delta$ )<sup>17)</sup>およびモノマー濃度5%と10%時のグラフト率を示す。

一般に、Q値はラジカル開始反応の起こり易さと生長ラジカルの反応性に関係し、e値はビニル結合の電子密度を示すとされているが<sup>21)</sup>、Q値またはe値とグラフト率との間に相関関係は認められず、相対的に $k_p$ 値の低いモノマーが高いグラフト率を示す傾向がみられた。生長反応の速いモノマーの場合は、グラフト重合浴でのホモ重合が起こり易くモノマー消費が速いため、PET繊維中へのモノマー供給が不十分となり、グラフト率が低くなったと考えられる。

一方、モノマーのPETに対する親和性の尺度である $\delta$ 値とグラフト率の関係については、モノマーに固有のラジカル重合性を考慮する必要があるが、PETの $\delta$ 値(10.7)に近い値をもつモノマーほど、高いグラフト率を示す傾向が認められた。結論として、重合速度が速過ぎず、PETに対する親和性が高く拡散し易いモノマーほど高いグラフト率を示すといえる。

なお、Stのグラフト重合においては、モノマー濃度が5%以上になるとグラフト率の増加は非常に少なくなった。これはPETとStモノマー、あるいはポリマーが共融点系を形成して外皮層をつくり、StモノマーのPET繊維内部への浸透を阻害した結果によるものと考えられる。

Table 2 Parameters of radical polymerization, solubility parameter ( $\delta$ ) and percent grafting of various vinyl monomers.

Monomer	Q	e	$k_p$ [ $^{\circ}\text{C}$ ] ( $l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}$ )	$\delta$ ( $\text{cal}/\text{cm}^3$ ) <sup>1/2</sup>	Grafting (%)	
					Monomer concentration 5 %	Monomer concentration 10 %
Acrylamide	1.120	1.190	18,000 [25]	--	1.0	2.8
Acrylic acid	1.150	0.770	--	12.0	4.1	7.6
Acrylonitrile	0.600	1.200	1,960 [60]	10.5	11.2	29.0
N,N-Dimethylacrylamide	1.080	-0.500	11,000 [50]	--	0.3	0.6
Methacrylic acid	2.340	0.650	--	11.2	9.1	18.4
Methyl methacrylate	0.740	0.400	734 [60]	8.8	13.8	22.8
Styrene	1.000	-0.800	176 [60]	9.3	13.5	14.0
Vinyl acetate	0.026	-0.220	3,700 [60]	9.0	0.9	2.0

Pretreatment and grafting: Conditions are the same as shown in Fig.8.



### 3. 7 混合モノマーによるグラフト重合

鳥飼ら<sup>22)</sup>は、放射線前照射法によるポリプロピレン繊維への(AA/St)混合モノマーのグラフト重合系において、両モノマーが特定混合比のとき、Stの選択吸着に基づくグラフト率の極大点が見られることを報告している。したがって、本研究の場合も混合モノマーによるグラフト重合性を検討しておく必要がある。本節では、2種類の親水性ビニルモノマーを用い、混合モノマーのPET繊維へのグラフト重合性を検討した。結果を図9に示す。モノマー系は(AA/MAA)、(AAm/MAA)、(AAm/AA)、(Na・VS/AA)および(VP/AA)の各混合系で、モノマー全濃度を5%とし、混合比を変えて重合を行った。

(AA/MAA)、(AAm/MAA)および(AAm/AA)の各系では、混合モル比が4/6~5/5に、(Na・VS/AA)では、2/8付近にグラフト率の最大値が現れた。ここで注目すべき点は、グラフト率の最大値はいずれも成分モノマー単独の場合のグラフト率よりも高くなるということである。しかし(VP/AA)の系ではグラフト率の極大点は観測されず、AA単独のグラフト重合とほぼ類似の重合結果であった。

図9に見られるように、(AA/MAA)や(AAm/MAA)では、グラフト率の最大値はそれぞれの成分モノマー単独時のグラフト率の和よりも大きく、特定成分モノマーのPET繊維への選択吸着とその重合によるものでないことは明らかである。

グラフト重合はPET繊維内へのモノマーの拡散に強く支配されると考えられることから、混合モノマーによるグラフト重合では、まずPET繊維中に拡散し

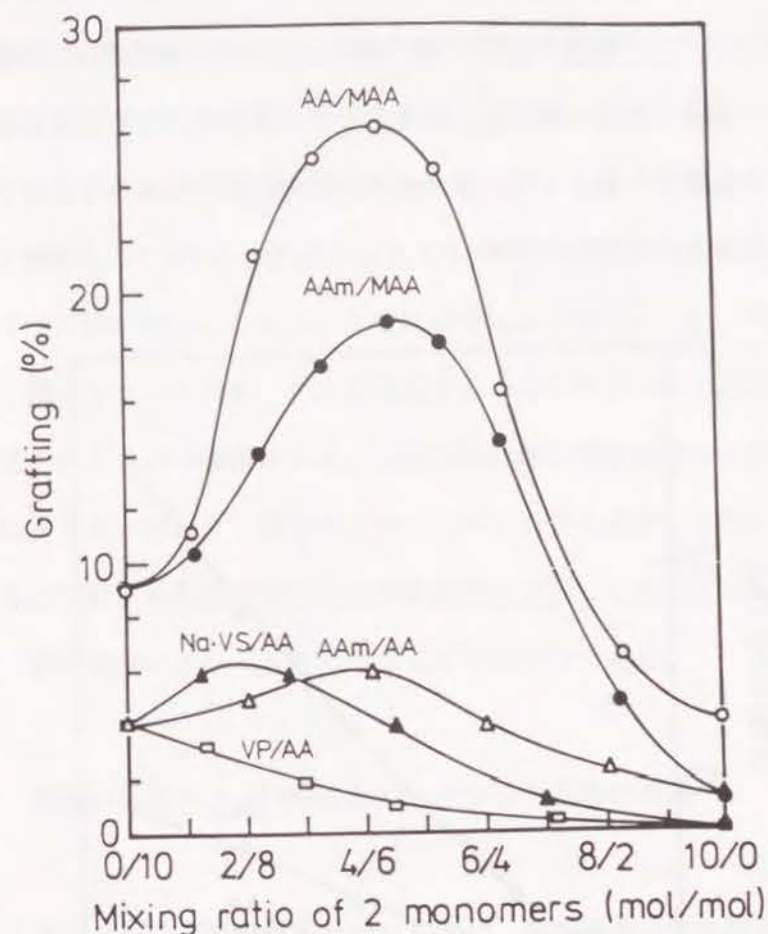


Fig.9 Grafting of monomer mixtures onto PET. Pretreatment: Conditions are the same as shown in Fig.5. Grafting: (○); acrylic acid/methacrylic acid, (●); acrylamide/methacrylic acid, (△); acrylamide/acrylic acid, (▲); sodium vinyl sulfonate/acrylic acid, (□); N-vinyl-2-pyrrolidone/acrylic acid. Monomer concentration: 5 vol.%, 60min. at 100°C

易く、かつグラフト重合し易いモノマーが重合の初期に選択的に重合する結果、第2モノマーのPET繊維への親和性が増大し、PET繊維内への拡散が助けられてグラフト重合が容易に進行し、結果として、単独モノマーによるグラフト重合の場合よりも重合し易くなり、成分モノマーの混合比によってはグラフト率が非常に高くなるものと考えられる。

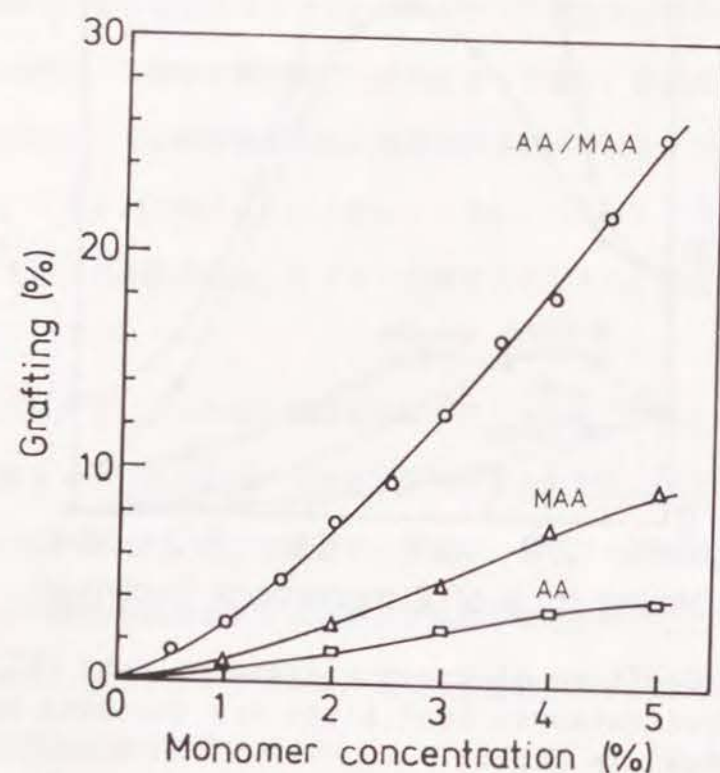


Fig.10 Grafting of acrylic acid, methacrylic acid and acrylic acid/methacrylic acid (mol.ratio: 4.5/5.5) onto PET. Pretreatment: Conditions are the same as shown in Fig.5. Grafting: (○); acrylic acid/methacrylic acid (4.5/5.5), (△); methacrylic acid, (□); acrylic acid, 60min. at 100°C.

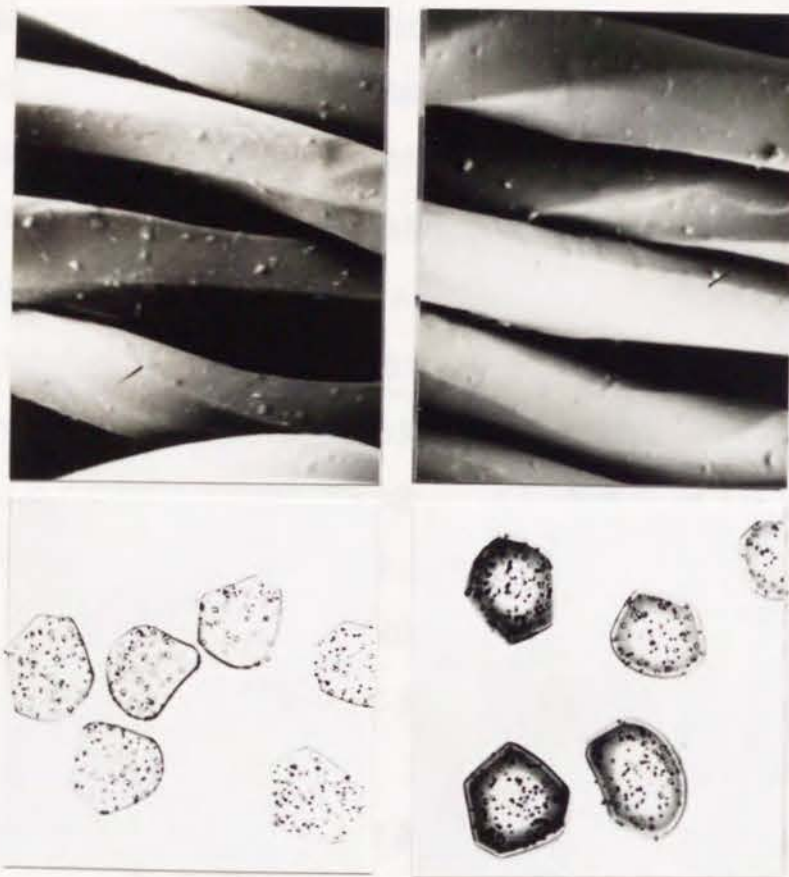
ちなみに、MAAを5.8%グラフト重合したPET繊維に再活性化処理を施して5 vol%の水溶液でAAを重合したとき、直接PET繊維にAAをグラフト重合した場合（グラフト率4%）に比べ、7.3%という高いグラフト率が得られたこと、また、モノマーの添加順序を逆にして、AAを5.0%グラフト重合したPET繊維に5 vol%の水溶液でMAAをグラフト重合すると、14.2%の高いグラフト率が得られたこと、さらに図9にみられるように、単独ではグラフト重合し難いNa・VSも、AAとの混合系ではグラフト率の上昇は少ないが重合が促進されるという事実からも、上述の相互誘引効果は支持される。

図10に(AA/MAA)混合モノマー系でグラフト重合した時のグラフト率を、AAおよびMAA単独で重合した時の結果と比較して示してあるが、混合系はモノマー利用効率の点からも有利であることは明白である。

### 3.8 繊維の表面および内部におけるグラフト重合の状態

グラフト重合された繊維の状態を調べるため、繊維表面の走査型電子顕微鏡観察と断面の光学顕微鏡観察を行った。図11は(AA/MAA;モル比4.5/5.5)混合モノマー系で14.4%グラフト重合したPET繊維の走査型電子顕微鏡と、C. I. Basic Red 95で染色した繊維の断面顕微鏡写真である。比較のために未処理PET繊維の写真をも示してある。グラフト化PET繊維の表面にはポリマーの膠着は観察されず、グラフト重合が繊維内部で起きていることは明らかである。しかし、染色状態から判断して繊維の中心部はほとんどグラフト化されていないか、重合されていてはきわめて低い。





A. Original PET

B. Acrylic acid/methacrylic acid grafted PET.  
(grafting 14.4%)

Fig.11 Scanning electron microphotographs and cross sectional microphotographs of original and acrylic acid/methacrylic acid (4.5/5.5) grafted PET fibers.

### 3. 9 グラフト化PET繊維の吸湿性

AA、MAAおよび(AA/MAA;モル比4.5/5.5)混合モノマーによるグラフト化PET繊維と、導入されたカルボキシル基にNa塩化処理を施し

た繊維の吸湿性を、20℃、65%RHで比較した。結果を図12に示す。

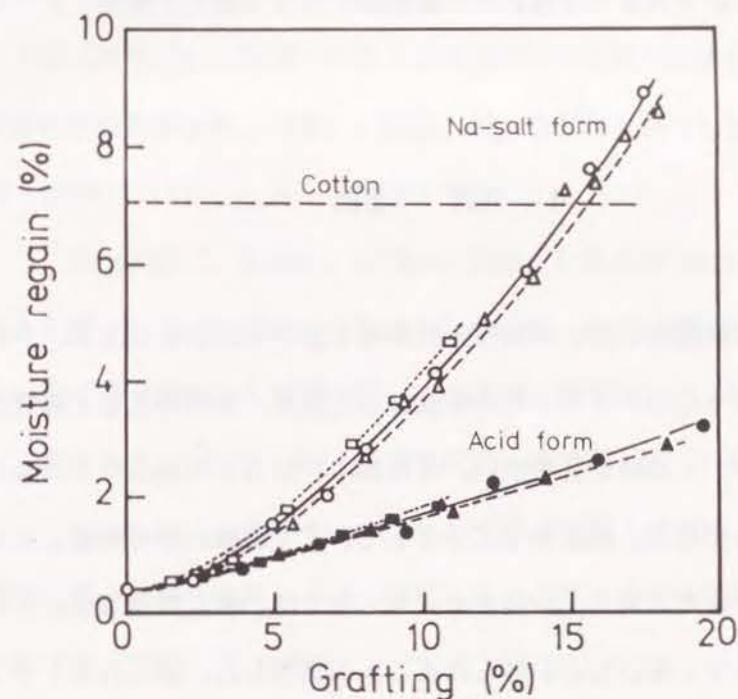


Fig.12 Moisture regain of PET fabrics grafted with acrylic acid, methacrylic acid and acrylic acid/methacrylic acid (4.5/5.5): at 20°C, 65% RH

□・■ : acrylic acid grafted PET.  
△・▲ : methacrylic acid grafted PET.  
○・● : acrylic acid/methacrylic acid grafted PET.

Filled and open marks denote grafting in the acid form and the Na-salt form, respectively.

Na塩型は、酸型に比べて非常に高い吸湿率を示す。モノマーの違いによる吸湿性はMAA < (AA/MAA) < AAの順に高くなる傾向がみられるが、その差は酸型とNa塩型いずれの場合も僅かである。Na塩型(AA/MAA)グラ



フト化PET繊維の場合、グラフト率15%では木綿なみの吸湿率になるが、これは岡田ら<sup>1)</sup>がAAまたはMAAの放射線グラフト重合で報告している値に近い。

#### 4. 結 語

PET繊維の膨潤剤を用いて活性化前処理を施す2段階法による、PET繊維へのビニルモノマーのグラフト重合を検討した結果、膨潤剤として溶解度パラメーター $\delta$ 値が9.5のMCBを用い、AAおよびMAAの親水性ビニルモノマーをグラフト重合すると、高収率でグラフト化PET繊維が得られることを見いだした。特に、(AA/MAA)混合モノマー系では、相互誘引効果によると考えられる高いグラフト率のものが得られることが判明した。得られるグラフト化PET繊維のNa塩型は、グラフト率15%では木綿なみの吸湿率を示した。

#### 文 献

- 1) たとえば岡田紀夫、桜田一郎ら；日本原子力研究所大阪研究所における放射線化学の基礎研究、JAERI、5027, 42, (1971)；JAERI, 5028, 35, 43, 52 (1973)
- 2) G. A. Byrn, K. C. Brown ; J. Soc. Dyers & Colourists, 88, 113 (1972)
- 3) たとえば S. M. Suchek ; Text. Ind., 135, No12, 74 (1971)
- 4) たとえば鈴木公宏、木戸猪一郎、田辺直人；織学誌、28, T-343 (1972)  
： 鈴木公宏、木戸猪一郎、南部喜代治；織学誌、29, T-419 (1973)
- 5) G. S. Hammond ; J. Am. Chem. Soc., 72, 3737 (1950)
- 6) 横内 澄、中村 至訳；「ルーデビッヒ、ポリエステル繊維」、コロナ社 p. 9, 116 (1967)
- 7) E. Shamberg, J. Hoigne ; J. Polymer Sci., Part A-1, 8, 693 (1970)
- 8) 文献(6)、P. 136
- 9) 藤野清久、藤木典彦；染色工業、7, 775 (1959)
- 10) 根本嘉郎、境 久義、勝又 秀；「キャリアー染色の理論と実際」、繊維研究所、p. 7 (1971)
- 11) K. Nozaki, P. D. Bartlett ; J. Am Chem. Soc., 68, 1686 (1946)
- 12) W. R. Moore, R. P. Sheldon ; Polymer, 2, 315 (1961)
- 13) B. H. Knox, H. D. Weigmann, M. G. Scott ; Text. Res. J., 45, 203 (1975) ; B. H. Knox ; J. Appl. Polymer Sci., 21, 225 (1977) ; B. H. Knox ; J. Appl. Polymer Sci., 21, 249 (1977)
- 14) A. S. Ribnick, H. D. Weigmann, L. Rebenfeld ; Text. Res. J., 42,

- 15) 羽賀敏雄、石橋 博；織学誌、29, T-251 (1973)
- 16) 鈴木公宏、浅野哲男、池田功夫、木戸猪一郎；織学誌、30, T-413 (1974)
- 17) J. Brandrup, E. H. Immergut；"Polymer Handbook" 2nd. Ed., Wiley-Interscience, N.Y., p. IV-337 (1975)
- 18) 筏 義人、河原共栄、堀井文敬、桜田一郎；第19回高分子討論会講演要旨集、519 (1970)
- 19) Y. Ogiwara, K. Igeta, H. Kubota；J. Appl. Polymer Sci., 15, 1119 (1971)
- 20) 文献(16)、p. II-45. II-387
- 21) 大津隆行；有合誌、28, 1183 (1970)
- 22) 鳥飼貞男、向山鋭次；高化、19, 344 (1962)

## 第2章 ラジカル重合開始剤による ビニルモノマーのPET繊維への 1段階グラフト重合

### 1. 緒 言

第1章では、ポリエチレンテレフタレート(PET)繊維をベンゾイルパーオキサイド(BPO)を含む乳化液で処理したのち、ビニルモノマーを重合する2段階PETグラフト重合の結果について述べた。この方法はPETの染色加工に類似した処理条件で行うことができるため、PET繊維を改質する方法として非常に有効であるが、工程が多いことと、モノマーの利用効率が低いことが欠点であった。そこで本章では、これらの点を改善すべく、PET繊維へのグラフト重合開始点の導入とビニルモノマーの重合とを同時に行い得る、1段階のグラフト重合法について反応条件の詳細な検討を行った。

第1章の2段階グラフト重合においては、溶解度パラメーター( $\delta$ 値)が9.0から10.5の脂肪族または芳香族ハロゲン化炭化水素系溶剤は、BPOのPET繊維内部への溶解・拡散を助け、高いグラフト率をもたらすことを見いだしたが、1段階グラフト重合においても、溶剤による溶解・拡散の促進効果は同様であると考えられるので、有機溶剤として、 $\delta$ 値が9.5のモノクロルベンゼン(MCB)を用いることにした。また、親水性ビニルモノマーとしては、アクリル酸(AA)とメタクリル酸(MAA)およびその混合モノマー系を用いた。



## 2. 実 験

### 2. 1 試 料

実験に用いたPET繊維は、第1章と同じく洗浄・熱セット済みの仮撚加工糸インターロックである。グラフト重合に先立って、沸とう水で1時間抽出処理を行い、真空乾燥した。また、PETの熱処理条件とグラフト率との関係进行调查するため、PET延伸糸(75デニール/36フィラメント、セミダル普通糸、東洋紡ポリエステル)を洗浄して、試料とした。

### 2. 2 試 薬

AAとMAAは、試料1級品を窒素雰囲気下に減圧蒸留したものを用い、BPO、MCBその他の薬剤は、試薬1級品を用いた。乳化剤としてはポリオキシエチレンラウリルエーテル(POE・L; HLB=16のノイゲンET・160、第一工業製薬(株))、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ(ABS; ネオゲンP、第一工業製薬(株))、ポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸エステル(POE・PA; HLB=14.9のプライサーフA・217E、第一工業製薬(株))とともに、工業用界面活性剤をそのまま用いた。

### 2. 3 1段階グラフト重合

BPO、MCBと乳化剤を水に添加して乳化した後、AA、MAAあるいは(AA/MAA)混合モノマーを所定量加え、グラフト重合液を調製した。重合液のpHはグラフト重合液に所定量の炭酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )を加えて調整した。以下の重合操作は、第1章の2段階法の場合とほぼ同じである。すなわち150mlの重合液と約3gのPET試料とをステンレス製ポットに投入し、窒素雰囲気下でグラフト重合を行った。ホモポリマーの抽出も、前章で記述した通りの方法で行った。ホモポリマー抽出後のグラフト化PET繊維のグラフト率も前章で述べた方法で算出した。

### 2. 4 グラフト化PET繊維のNa塩化と糸強度、吸湿率の測定

グラフト化PET繊維のNa塩化反応は、所定濃度の $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液を用い、浴比1:100で80℃、30分間行った。

試料繊維の破断強度は、20℃、65%RHに調湿した試料編地から単糸を抜き取り、デニール測定の後、テンシロンによって測定した。吸湿率の測定法は、第1章に記述した通りである。

### 2. 5 グラフト化PET繊維の染色

グラフト化PET繊維の染色は、C. I. Basic Red 95(6% owf)の染色液を用い、浴比を1:100とし120℃、1時間処理して行っ

た。

### 3. 結果と考察

#### 3. 1 乳化剤の効果

前章では、乳化剤として非イオン性のPOE・Lのみを用いて検討したが<sup>1)</sup>、乳化剤の種類によって、モノマーの重合性やグラフト率は異なることが予想される。そこで本研究では、乳化剤の効果を検討するため、前章の2段階グラフト重合の結果を基にBPO/MCB/乳化剤/水=1/8/2/1000(重量比)の水系乳化液に、AAを5 vol% (0.82 mol/l) 加えて種々のグラフト重合溶液を調製し、これにPET繊維を浸漬して100℃で1時間グラフト重合を行った。まず初めに、前章の2段階グラフト重合に用いたPOE・Lを乳化剤として用い、上記の重合条件で1段階グラフト重合を行った結果、PET繊維の表面に粘着性ガム状物質が著しく膠着し、重合液の乳化は破壊されていることが観察された。このガム状物質は、アルカリ性水溶液には易溶性であったが、酸性あるいは中性の水や熱水には溶解し難く、ポリアクリル酸(PAA)の溶解性とは異なったものであった。

PAAは高分子量のポリオキシエチレン(POE)と水素結合を介して水に不溶性の高分子錯体、すなわち、高分子間コンプレックスを形成することが知られている<sup>2)</sup>。PAAとPOEの場合は、PAAのカルボキシル基とPOEのエーテル酸素間に、水素結合が形成されるために会合すると考えられており、酸性側で

沈殿すること<sup>3)</sup>、会合体の生成条件としては、100分子当り約0.3のカルボキシル基ないしはエーテル基があること、および結合するポリマーの分子量が、1000以上であること<sup>4)</sup>、などが報告されている。

そこで、グラフト重合後にPET繊維表面からかき採ったガム状物質を水で洗浄し、その赤外線吸収スペクトルをとってみると、PAAに由来する特性吸収帯以外に、1100 cm<sup>-1</sup>付近にエーテル結合に由来する吸収が存在することが判明した。

したがって、上記のガム状物質は、グラフト重合中に副生したホモPAAあるいは乳化剤にグラフト重合してできたPAA鎖と、乳化剤のPOE鎖との会合体であると推察される。乳化剤へのグラフト重合は、オキシエチレン基 $\alpha$ 炭素からの水素引き抜き反応によって充分起こり得ることで、生成したグラフト物は分子内会合が可能であり、それ自身でもガム状物質になると考えられる。

いずれにせよ、ガム状物質が乳化剤で可溶化されれば、膠着の抑制が期待できる。そこで高温で可溶化力が高まるアニオン型界面活性剤を非イオン型界面活性剤と併用するか、非イオン型界面活性剤に代えて、高温での可溶化力に優れ、曇点をもたない非イオン・アニオン型界面活性剤を用いれば、重合反応系の可溶化力が向上すると考え、以下の実験を行った。

非イオン型界面活性剤のPOE・Lとアニオン型界面活性剤であるABSの総量を一定にし、混合比を変えた場合と、POE・Lの代わりに非イオン・アニオン型界面活性剤であるPOE・PAを単独で用いた場合とにつき、いずれも、BPO/MCB/乳化剤/水=1/8/2/1000の乳化液にAAを5 vol%添加して、100℃で1時間、PET繊維にグラフト重合を施した。結果を表1に示す。



Table 1 Effect of emulsifier on grafting of acrylic acid onto PET<sup>a)</sup>.

No.	Emulsifier <sup>b)</sup> (wt. ratio)	Weight increase (%)		
		(A) Without extraction (only rinse)	(B) Extraction with boiling water (2hr)	(C) Extraction with boiling 0.02% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> aq. soln. (2hr)
1	P O E · L / A B S = 100/0	18.4	11.3	7.3
2	P O E · L / A B S = 75/25	12.2	9.3	8.8
3	P O E · L / A B S = 50/50	8.9	7.6	7.5
4	P O E · L / A B S = 25/75	7.3	6.3	6.4
5	P O E · L / A B S = 0/100	6.2	5.5	5.2
6	P O E · P A	12.3	10.9	10.8

a) Grafting was carried out with emulsion consisted of BPO, monochlorobenzene, emulsifier and water (1/8/2/1000 by wt.) containing 5.0 vol. % acrylic acid.

Grafting: 60min. at 100°C, Extraction: (A) → (B) → (C).

b) Emulsifier: P O E · L = polyoxyethylene lauryl ether (HLB=16), A B S = sodium dodecylbenzenesulphonate, P O E · P A = mono(alkoxy polyoxyethylene)phosphate (HLB=14.9)

表には、グラフト生成物を水で1分間濯いだけで乾燥し、測定した重量増加率(A)、A値測定後、グラフト生成物をさらに沸とう水で2時間抽出処理した時の重量増加率(B)、およびB値測定後、これを0.02%のNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液で2時間、沸とう抽出処理した時の重量増加率(C)を示した。いずれの重量増加率も仕込みPET繊維重量に対するものである。C値を求める抽出処理において、抽出1時間までの重量減少は顕著で、この間にガム状物質はほぼ完全に溶解除去された。抽出2時間以降の重量減少率は、1時間当たり0.15%以下と非常に低かったが、抽出物の中にはホモポリマーのほかに、グラフト化PET

繊維の加水分解物も含まれている可能性がある。2時間抽出後の重量増加率であるC値は、グラフトポリマーとPET繊維内部で重合したホモポリマーとからなる、見掛けのグラフト率に相当する重量増加率であり、A値とC値の差が大きい程、ガム状物質の膠着量が多いことを、またB値とC値との差が小さい程、副生物は容易に熱水で抽出されることを意味している。

表1の結果から、非イオン型界面活性剤とアニオン型界面活性剤とを併用した時、AまたはB値とC値との差が小さく、PET繊維表面へのガム状物質の膠着が少なく、かつ抽出も容易になることがわかる。さらに、非イオン型界面活性剤のみの場合と比較して、特定範囲の乳化剤混合組成でグラフト率の上昇が認められたが、乳化力が低いアニオン型界面活性剤の多い系では、乳化が不安定になりグラフト率は低下した。

乳化剤として非イオン・アニオン型界面活性剤を用いた場合にも、PET繊維表面へのガム状物質の膠着が抑えられ、グラフト率の上昇が確認された。ガム状物質の膠着が少なかった2種の乳化系でグラフト率が上昇したのは、PET繊維内への薬剤浸透を阻害していたガム状物質の膠着がなくなり、グラフト重合が順調に進んだ結果と考えられる。そこで以後の実験では、グラフト重合液の乳化液にはP O E · P Aを用いることにし、乳化液の組成はBPO/MCB/P O E · P A/水=1/8/2/1000(重量比)とした。

### 3. 2 (AA/MAA) 混合モノマーによるグラフト重合

第1章の2段階グラフト重合では、(AA/MAA)混合モノマー水溶液を用いた時、モル比で4.5/5.5付近にグラフト率の極大値が現われた。しかし



本章の1段階グラフト重合の場合、モノマーはMCBを含む乳化系に存在することになるので、モノマーのPETへの吸着、拡散挙動が2段階グラフト重合とは異なると考えられる。そこで、1段階グラフト重合の場合、AAとMAAの混合比率がグラフト率にどのように影響するかを検討した。

前節に示したBPO/MCB/POE・PA/水の乳化液に(AA/MAA)混合モノマーを2.0 vol%添加して、グラフト重合を行った。比較のため、2段階グラフト重合でも実験を行った。結果を図1に示す。

1段階および2段階グラフト重合とも、(AA/MAA)混合モノマーの混合比に応じてグラフト率は変化し最大値が出現したが、最高のグラフト率を示すモノマーの混合比は、1段階グラフト重合では、約2.5/7.5(モル比)となり、2段階法よりもMAAの混合割合が多い。また、1段階グラフト重合は2段階グラフト重合よりもモノマー混合比の全域にわたって1.5~3倍高いグラフト率を示すことがわかった。

1段階グラフト重合の重合液はMCBを含む乳化液で、キャリアー染色に用いられる乳化液と類似の系であるため、PET繊維の構造弛緩が起こり<sup>5)</sup>、結果として、2段階グラフト重合の場合とは異なったグラフト率をもたらしたものと考えられる。つまり、1段階グラフト重合においては、PETに対してAAよりも親和性が高くグラフト重合し易いMAAが<sup>1)</sup>、より選択的にPETに吸尽され、最高グラフト率を与える(AA/MAA)混合モル比が約2.5/7.5になったこと、BPOとモノマーのPET繊維内部への拡散がPETの構造弛緩によって促進され、かつBPOとモノマーの拡散が同時に行なわれるために、BPOのラジカル分解が効率よくモノマーのビニル重合を起こして、2段階グラフト重合よりもグラフト率が高くなったものと考えられる。

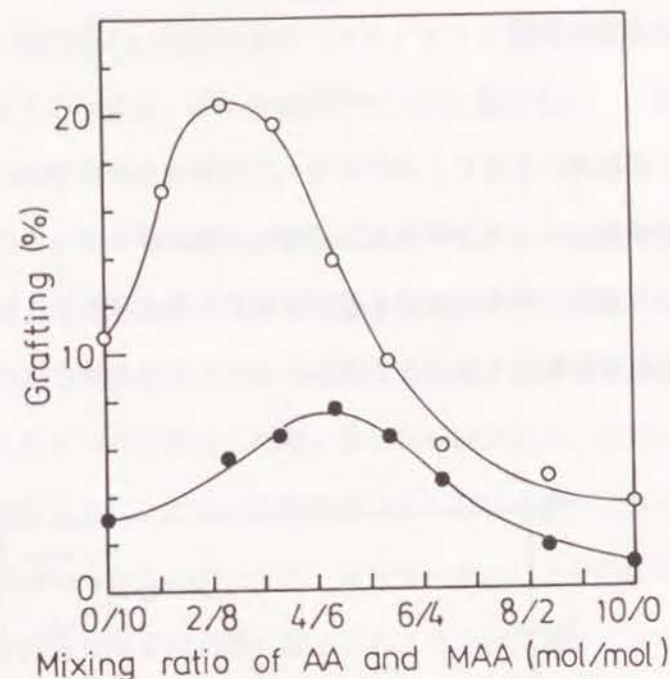


Fig.1 Grafting of mixtures of acrylic acid and methacrylic acid onto PET.

- : 1-step method---Emulsion; BPO/monochlorobenzene/mono(alkoxy polyoxyethylene)phosphate (HLB=14.9)/water = 1/8/2/1000 (by wt.); Monomer conc. 2.0 vol.%; 60min. at 100°C.
- : 2-step method---Pretreatment and grafting; Conditions are the same as shown in the previous chapter<sup>1)</sup>; Monomer conc. 2.0 vol. %.

上の結果に基づき、以下のグラフト重合においてモノマーは、AA/MAA=2.5/7.5(モル比)の混合モノマーを用い、ホモポリマーの抽出は沸とう水(5時間)で行った。



### 3. 3 重合温度の影響

ラジカル重合開始剤によるビニルモノマーのグラフト重合では、開始剤のPET繊維内部への拡散とラジカル開裂反応の開始、およびモノマーのPET繊維内部への拡散が、グラフト率を支配する要因であると考えられる。したがって、重合条件の中で温度の影響は大きいと予測される。そこで、BPO/MCB/PO

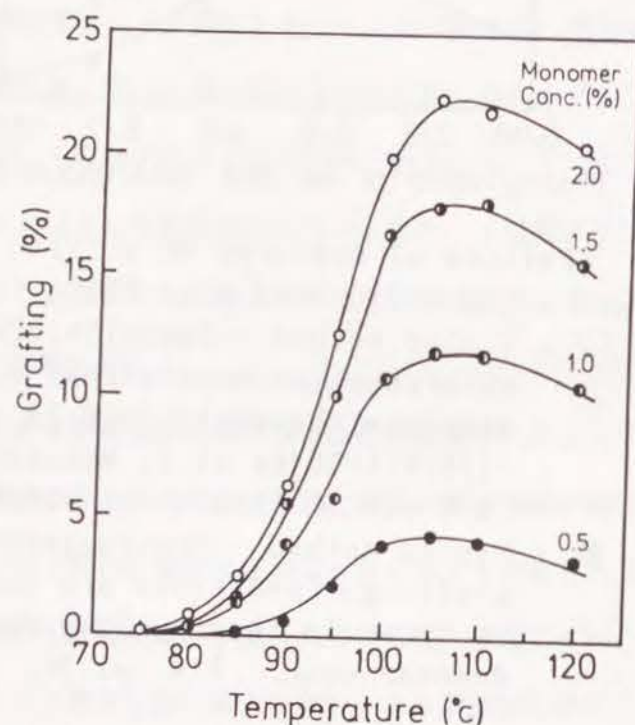


Fig.2 Effect of grafting temperature on grafting of acrylic acid/methacrylic acid (mol. ratio=2.5/7.5) onto PET. Grafting: Emulsion is the same as shown in Fig.1(1-step method); Monomer conc. 0.5~2.0 vol.%; 60min. at various temp.

E・PA/水の乳化液に、既知容量の(AA/MAA)混合モノマーを添加してグラフト重合溶液をつくり、種々の温度でグラフト重合を行い、重合温度の効果を検討した。図2にその結果を示す。

グラフト重合は、モノマー濃度に関係なく80℃以上の温度で起こり、グラフト率は100~110℃において最高になった後、さらに高温域では低下することが認められた。この現象は、PET繊維の2段階グラフト重合において、AAまたはスチレンをグラフト重合した際に見られた結果と同じであった<sup>1)</sup>。

前章でも述べたように、これらの結果は(i)BPOのラジカル分解が70~80℃以上で顕著になること<sup>1)</sup>、(ii)モノマーおよびBPOのPET繊維内部への拡散速度が高温になるほど速くなること、さらに(iii)110℃以上の高温領域では、BPOのラジカル分解のみならず消失速度も速くなるため、と考えられる。

つぎに、1.5 vol%の(AA/MAA)混合モノマーを含む乳化重合液を用い、グラフト重合速度に及ぼす重合温度の影響を検討した。結果を図3に示す。重合温度が高くなるほどグラフト重合速度は速くなるが、110℃を越えると重合挙動に変化が見られ、到達グラフト率は低下する。このことはやはり、高温におけるBPOラジカルの消失速度の増大に起因するものと考えられる。

図4に、5%グラフト率におけるアレニウスプロットを示す。見掛けの活性化エネルギーは7.9 kcal/molであった。この値は、K. N. Raoら<sup>6)</sup>が報告しているPET繊維へのAAのラジカルグラフト重合系の値、10.7 kcal/molよりも低い。岡田ら<sup>7)</sup>が放射線グラフト重合系について報告しているモール塩存在下のAA水溶液の値、8.0 kcal/molおよび二塩化エチレン共存MAA溶液の値、8.7 kcal/molに近い。

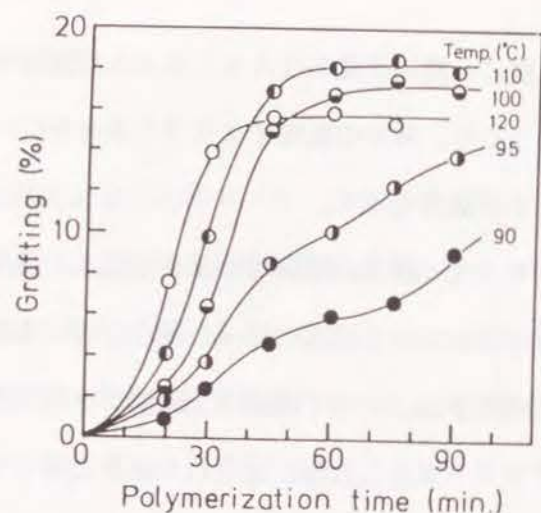


Fig. 3 Percent grafting of acrylic acid/methacrylic acid (2.5/7.5) onto PET as a function of time. Grafting: Emulsion is the same as shown in Fig. 1 (1-step method); Monomer conc. 1.5 vol. %.

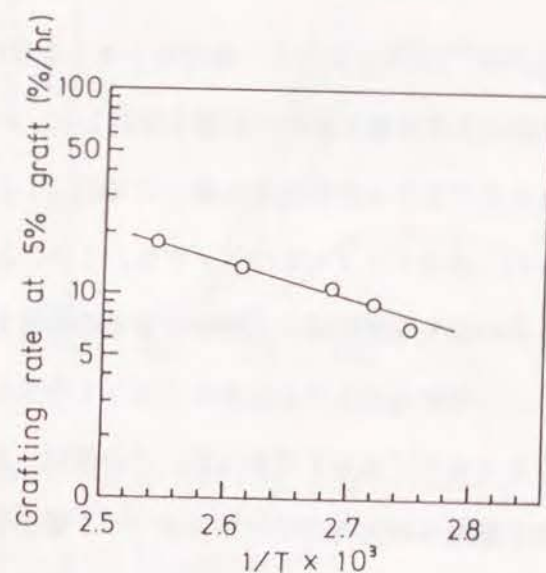


Fig. 4 Arrhenius plots for grafting rate of acrylic acid/methacrylic acid (2.5/7.5) onto PET. Grafting rate was calculated from the results at 5% grafting.

### 3. 4 pHの効果

本章の1段階グラフト重合では重合開始剤とモノマーが重合液に共存しているため、ホモポリマーが生成し易い条件であるが、ホモポリマーの重合が抑制されれば、相対的にPET繊維内部に浸透するモノマーの割合が増え、モノマーのグラフト効率が高まることが期待される。Pinner<sup>8)</sup>、KatchalskyとBlauer<sup>9)</sup>および伊藤ら<sup>10)</sup>は、AAおよびMAAのホモ重合は、重合溶液のpHに強く依存し、pHが高くなると重合速度は急激に低下することを報告している。pHの上昇に伴う重合速度の低下は、モノマーおよび生成ラジカル末端の解離による静電的反撥に基づくと推論されている<sup>9)</sup>。これらの知見から、PET繊維へのAAおよびMAAのグラフト重合率を向上させるためには、重合溶液のpH調整が重要と考えられる。そこで、本節でも $\text{Na}_2\text{CO}_3$ を用いて溶液のpHを調整し、グラフト重合率に及ぼす重合溶液のpHの効果を検討した。

重合は、1 vol %の(AA/MAA)混合モノマーを含有するBPO/MCB/POE・PA/水の乳化液系を用い、105°Cで1時間行った。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 添加量とグラフト率との関係を図5に示す。図5には、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ の添加量と重合溶液のpHの関係も同時に示してある。

重合液pHが3.2~3.3の時、最高のグラフト率が得られる。鈴木ら<sup>11)</sup>も膨潤処理したPET繊維に、BPO/酢酸/水からなる重合液でAAをグラフト重合した際、pH3付近でグラフト率が最高になったと報告しており、本研究の結果も鈴木らの結果とよく一致している。pHが3.3以上でグラフト率が低下するのは、Katchalskyらが指摘するモノマーの解離によるホモポリマー生成の抑制が起こると共に、疎水性のPET繊維内部へのモノマーの浸透も



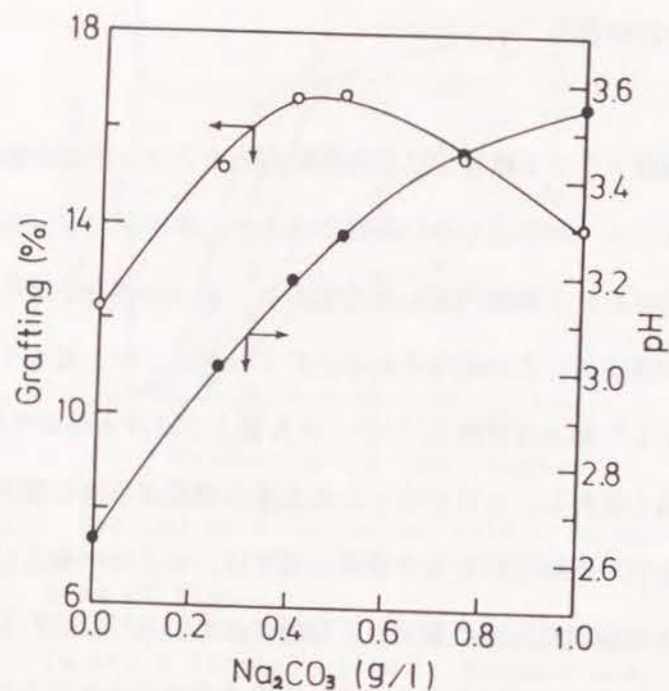


Fig. 5 Effect of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  on pH of grafting emulsion and percent grafting of acrylic acid/methacrylic acid (2.5/7.5) onto PET. Grafting: Emulsion is the same as shown in Fig. 1 (1-step method); Monomer conc. 1.0 vol.%; 60min. at  $105^\circ\text{C}$ . Before grafting reaction,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  was added into grafting emulsion which contained monomer and pH was measured.

抑制され、グラフト重合が低下する結果と考えられる。したがって、AAやMAAのような弱酸性のカルボキシル基を持つビニルモノマーのグラフト重合では、重合溶液のpH調整が非常に重要であることを図5の結果は示している。

図6はモノマー濃度を変えた時の結果である。グラフト重合は図5の場合と同様、 $105^\circ\text{C}$ で1時間行った。モノマー濃度が0.5~4.0 vol%までは上記

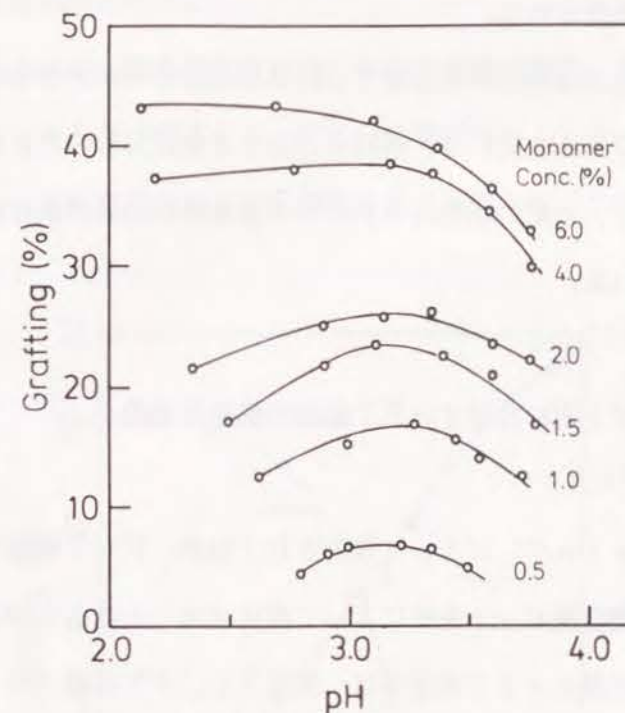


Fig. 6 Effect of pH of grafting emulsion on grafting of acrylic acid/methacrylic acid (2.5/7.5) onto PET. Grafting: Emulsion is the same as shown in Fig. 1 (1-step method); Monomer conc. 0.5~0.6 vol.%; 60min. at  $105^\circ\text{C}$ . Before grafting reaction, pH of grafting emulsion was adjusted with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

した図5の結果と同じく、 $\text{pH}=3.1\sim3.3$ 付近にグラフト率の極大値が見られたが、モノマー濃度が4.0 vol%以上になると明確な極大値は観測されなくなり、6.0%になるとグラフト率の上昇も見られず、pHの上昇とともにグラフト率は低下した。これは、モノマー濃度がある一定以上に高くなると、グラフト率そのものの値が非常に高くなるために、結果としてpHの効果は観測され

なくなったものと推測される。

一方、BPOのラジカル分解に及ぼすpHの効果は明らかではないが、過硫酸カリウムによるラジカル発生は、pHにほとんど依存しないことが知られている<sup>12)</sup>。したがって、上記の結果はBPOラジカル分解のpH依存性によるものではないと考えられる。

### 3. 5 グラフト率に及ぼすPET繊維の熱処理効果

D. N. Marvin<sup>13)</sup> によって報告されて以来、PET繊維の分散性染料による染着率は繊維の熱セット条件によって変化することはよく知られている。160～190℃の熱セットで染着率は一度低下し、より高温でセットすると染着率は再び上昇する。この現象は、その後多くの研究者により研究され、熱処理による繊維の結晶分率の増加に伴う染着性の低下と、非晶領域の微細構造変化に伴う染着性向上という二つの要因によって起こると考えられている。後者の微細構造の変化についてはまだ十分な知見と説明は得られていないが<sup>14)</sup>、本実験系のグラフト重合が、分散性染料による染色と同様に拡散現象に強く依存するとすれば、PET繊維内部構造の変化はグラフト重合の効率に影響するはずである。本節では、PET繊維を熱処理し、熱処理PETへのグラフト率を未処理PETのそれと比較してみた。

実験の項に記したPETの延伸フィラメントを、初期糸長を保って所定温度で20分間熱処理したあと、BPO/MCB/POE・PA/水の乳化液に、(A/MMA)混合モノマーを1.0 vol%添加し、105℃、1時間グラフト重合した。図7に結果を示す。図には密度勾配管で測定した熱処理糸の密度( $d$ )

との関係も同時に示してある。

予期されるように、熱処理温度が高くなると繊維の密度、すなわち、結晶化度は上昇し、グラフト率は低下する。特に、処理温度が150～200℃の範囲で急激に低下し、未処理試料の1/6程度にまで減少した。この現象は、前述した

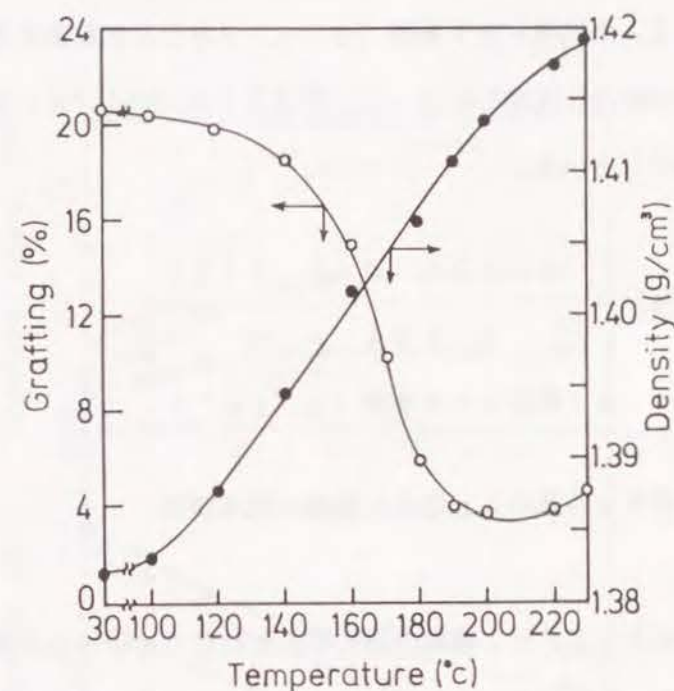


Fig.7 Effect of heat treatment of PET yarn on grafting of acrylic acid/methacrylic acid (2.5/7.5) onto PET.  
Heat treatment: 20min.  
Grafting: Emulsion is the same as shown in Fig.1 (1-step method); Monomer conc. 1.0 vol.%; 60min. at 105℃.  
In this experiment, flat PET yarn was used as a sample. In other experiments, double knits of textured PET yarn were used as samples.



PET繊維の熱処理と分散性染料の染着性との関係と非常に類似しており、本研究のグラフト重合も、その重合機構において拡散現象が支配的であることを示している。

なお、最低のグラフト率を与える、200℃付近で熱処理したPET繊維の密度(d)は、約1.41であった。次式<sup>15)</sup>を用いて結晶化度に換算し直すと、65.7%になる。未処理PET繊維(d=1.382)の結晶化度は43.3%で、約22%の結晶化度増加によって、グラフト率は約1/6に低下したことを図7の結果は示している。

$$\text{結晶化度 (\%)} = \frac{1.455 (d - 1.331)}{0.124 \times d}$$

d = 測定された密度 (g/cm<sup>3</sup>)

### 3.6 カルボキシル基のNa塩化と繊維の親水特性

グラフト重合によってPET繊維内部に導入されたカルボキシル基は、アルカリ金属塩、特にNa塩型に変換すると、酸型に比べて、より親水性が高まること知られている。しかし、AAのような親水性ビニルモノマーをグラフト重合したPET繊維をアルカリで処理すると、PET主鎖の加水分解が容易に起こるとされており<sup>16)</sup>、カセイソーダ水溶液など、通常アルカリ金属塩化処理では、グラフト化PET繊維の損傷は避けられない。そこで、本研究では比較的温和な処理条件として80℃のNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液を選び、(AA/MAA)混合モノマーをグラフト重合したPET編地を30分間処理して、Na塩型に変換した。図8にグラフト率の異なる種々のPET繊維のNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液処理に伴う吸

湿度と糸強度との関係を示してある。

Na塩型に処理されたグラフト化PET繊維の吸湿度は、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>濃度の増加に伴って上昇し、2g/l以上の濃度で一定となる。これに対し糸強度は、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>濃度の増加とともに低下し、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液の場合でも、PET繊維の部分加水分解は避けられないことがわかった。したがって、Na塩化条

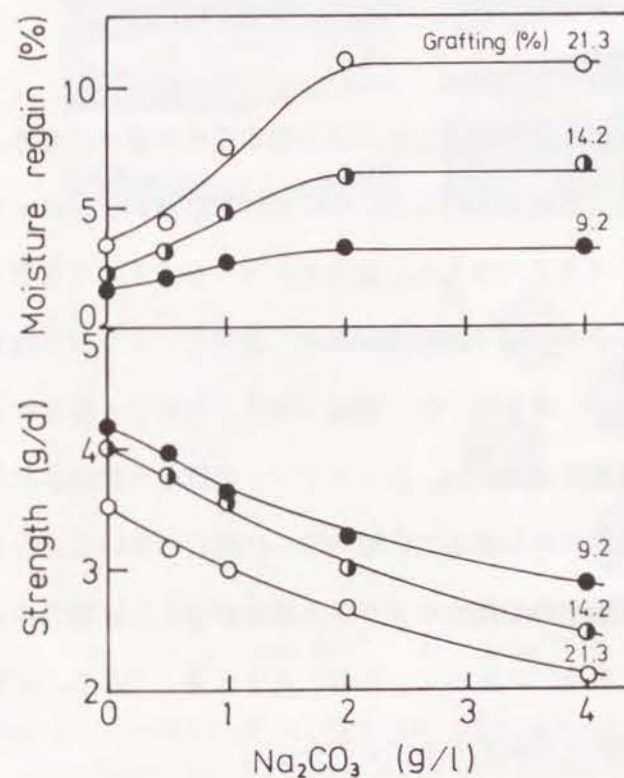


Fig.8 Relation between conditions of alkali-treatment and moisture regain at 20°C, 65% RH and strength of acrylic acid/methacrylic acid grafted PET fiber.  
Alkali-treatment: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aq. solution; 30min. at 80°C; liq. ratio 1:100.

件はグラフト化PET繊維の使用目的に応じて、制御されるべきであることを示している。

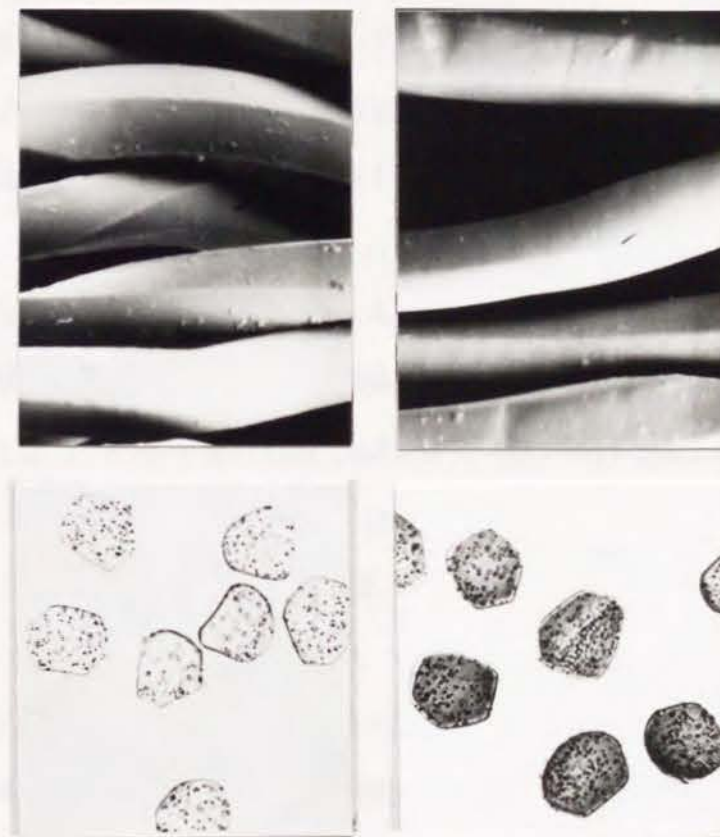
いずれにしても、吸湿性の観点のみからみれば、15%程度のグラフト率を有するPET繊維はそのNa塩化処理により、木綿とほぼ同程度の吸湿率を示すようになる。

### 3. 7 繊維の表面並びに内部構造変化

グラフト重合に伴う繊維の表面並びに内部の構造変化を調べるため、電子顕微鏡および光学顕微鏡による観察を行った。BPO/MCB/POE・PA/水からなる乳化系を用い、(AA/MAA)混合モノマーを14.2%グラフト重合したPET繊維表面の走査型電子顕微鏡写真と、染色したグラフト化PET繊維断面の光学顕微鏡写真を、未処理PET繊維のそれと比較して図9に示す。

グラフト化PET繊維の表面には、ホモポリマーの膠着が観察されない。さらに、グラフト重合が繊維の中心部まで比較的均一に進行していることを示している。この均一性は、繊維の中心部でのグラフト重合がほとんど起こらなかった第1章の2段階グラフト重合<sup>1)</sup>に比べて、非常に大きな違いであり、本章の1段階グラフト重合法の有効性を実証するものである。

なお、モノマーを使わない以外はグラフト化PET繊維と同様の処理をしたPET繊維の場合も、未処理PET繊維と同じく、塩基性染料には染まらないことが確認された。



A. Original PET B. grafted (14.2%) PET

Fig.9 Scanning electron microphotographs and cross sectional microphotographs of original and acrylic acid/methacrylic acid grafted PET fabrics. Cross sections were obtained from fabrics dyed with C.I. Basic Red 95.



#### 4. 結 語

AAまたは(AA/MAA)混合モノマーを含むBPO/MCB/乳化剤/水系の乳化液を用い、PET繊維への1段階グラフト重合法を検討した結果、乳化剤を適当に選ぶと、グラフト率が第1章の2段階グラフト重合に比べて1.5～3倍も高くなることを見いだした。

また、本章で開発した1段階法による(AA/MAA)混合モノマーのグラフト重合では、重合はPET繊維の中心部まで進行し、企画した均質なグラフト化PET繊維が得られることが判明した。

#### 文 献

- 1) 大口正勝、井桁規矩二、安村友秀；織学誌、35, T-28 (1979)
- 2) K. L. Smith, A. E. Winslow, D. E. Petersen ; Int. Eng. Chem., 51, 1361 (1959)
- 3) F. E. Bailey Jr., R. D. Lundberg, R. E. Callard ; J. Polymer Sci., Part A, 2, 845 (1964)
- 4) 益田 恭；油脂、17, (7), 87 (1964)
- 5) たとえば E. Elod ; Melliand Textilbr., 41, 195 (1960) ; Piedmont Section ; Am. Dyestuff Repr., 48, No. 23, 37 (1959)
- 6) K. M. Rao, M. H. Rao, H. Rao, H. T. Lonkhande, N. R. Mody, A. G. Jog ; J. Appl. Polymer Sci., 23, 2133 (1979)
- 7) 岡田紀夫、梶 加名子、桜田一郎；日本原子力研究所大阪研究所における放射線化学の基礎研究、JAERI , 5027, 50 (1971)；梶 加名子、岡田紀夫、桜田一郎；JAERI , 5028, 52 (1973)
- 8) S. H. Pinner ; J. Polymer Sci., 9, 282 (1952)
- 9) A. Katchalsky, G. Blauer ; Trans. Faraday Soc., 47, 1360 (1951) ; G. Blauer ; J. Polymer Sci., 11, 189 (1953) ; G. Blauer ; Trans. Faraday Soc. 56, 606 (1960)
- 10) 伊藤博夫、清水昭二、鈴木重成；工化誌、58, 194 (1955)
- 11) 伊藤博夫、木戸猪一郎、南部喜代治；織学誌、29, T-419 (1973)
- 12) I. M. Kolthoff, I. K. Miller ; J. Am. Chem. Soc., 73, 3055 (1951)

- 13) D. N. Marvin ; J. Soc. Dyers & Colourists, 70, 16 (1954)
- 14) 増子 徹 ; 織学誌, 36, P-41 (1980)
- 15) 横内 滂、中村 至訳 ; 「ルーデビッヒ、ポリエステル繊維」、コロナ社  
p. 200 (1968)
- 6) E. Schamberg ; Polymer Letters, 10, 119 (1972)

### 第3章 アクリル酸、メタクリル酸グラフト化PET繊維のナトリウム塩化反応に及ぼす多価金属イオンの影響

#### 1. 緒言

第1章で、弱酸性のカルボキシル基を有するアクリル酸(AA)およびメタクリル酸(MAA)をグラフト重合したポリエチレンテレフタレート(PET)繊維の親水性は、酸型よりもNa塩型の方が高いことを述べたが<sup>1)</sup>、Na塩化による親水性は、処理水としてイオン交換水と水道水を用いた時とでは非常に異なることが判明した。

これは、水道水や天然水には $\text{Ca}^{2+}$ や $\text{Mg}^{2+}$ イオンが多く含まれており、これら多価金属イオンの存在がカルボキシル基のNa塩化を阻害し、親水性の低下をもたらすものと考えられる。事実、著者らの用いた水道水は含有炭酸カルシウム量(ppm)として表せられる硬度表示で41度であった<sup>2)</sup>。この値は、我が国の標準的な河川について報告されている硬度に近い<sup>3)</sup>。また、予備実験の結果、(AA/MAA)混合モノマーグラフト化PET繊維のNa塩化処理に水道水を用いた場合、純水で同様な処理を施した場合に比べて、Na塩化の度合いはかなり低いことがわかった。

本章では、(AA/MAA)グラフト化PET繊維のNa塩化処理に及ぼす多価金属イオンの影響を明らかにするために、 $\text{Ca}^{2+}$ イオンの影響を詳細に検討した。



## 2. 実験

### 2. 1 PET試料とグラフト重合

実験に供したPET繊維は、第1章と同じ洗浄・熱セットした加工糸インターロックで、グラフト重合は第2章で述べた1段階グラフト重合法で行い<sup>4)</sup>、AA/MAA(2.5/7.5, モル比)混合モノマーを重合してグラフト率10.8%の試料を得た。

本グラフト重合系は、硬度50ppmの水を用いても、グラフト重合結果にはほとんど影響しないことを確認しているが、本章での重合実験は全てイオン交換水を用いて行った。

### 2. 2 Na塩化処理

イオン交換水に所定量の塩化カルシウム( $\text{CaCl}_2$ )を溶解し、硬度5から50ppmの水を調製した。アルカリ処理液は、得られた種々の硬度の水に水酸化ナトリウム2g/lを溶解して調製した。グラフト化PET試料のNa塩化処理は、浴比1:100で80℃、30分間行った。

### 2. 3 吸湿率の測定

第1章に記述した通りである。

### 2. 4 アルカリ金属イオンの定量

グラフト化PET繊維中のアルカリ金属イオンの定量分析は、試料を約500℃で乾式灰化したあと、JIS K0121記載の方法に準拠し、原子吸光法を用いて行った。

### 2. 5 アルカリ金属イオン分布状態の観察

アルカリ金属イオンの分布状態を観察するために繊維断面をカーボン蒸着し、X線マイクロ分析法(XMA)<sup>5)</sup>を用いて分析した。後述するように、繊維断面中の $\text{Na}^+$ や $\text{Ca}^{2+}$ イオンはXMA像では白点として検知される。また、繊維中心部( $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ )における上記金属イオンの存在を確認するために、XMAスペクトルによる定性分析も行った。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 グラフト化PET繊維の吸湿率とアルカリ処理水の硬度との関係

硬度の異なる水を用いてアルカリ処理を施したグラフト化PET繊維の吸湿率と、処理水の硬度との関係を図1に示す。処理水の硬度が20ppmまでは、グラフト化PET繊維の吸湿率は処理水の硬度に大きく左右されることがわかる。

硬度が20 ppm以上の処理水で得られる値は、酸型のグラフト化PET繊維とほぼ同じという<sup>4)</sup>結果であった。

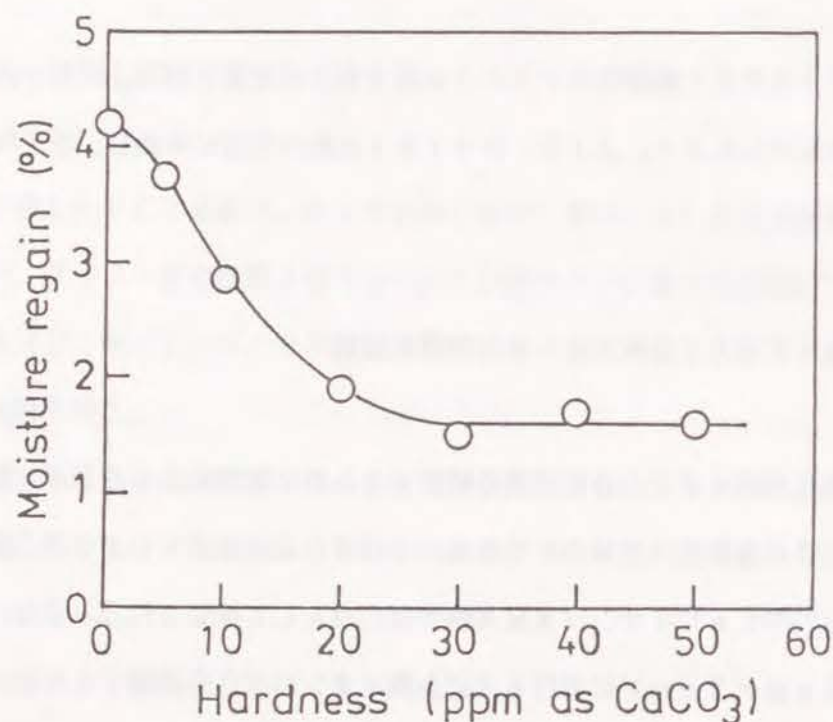


Fig.1 Relation between moisture regain of alkali-treated AA/MAA grafted (10.8%) PET and hardness of alkali-treating water. (moisture regain at 20°C, 65% RH)

### 3. 2 繊維中の金属イオンの量

アルカリ処理を施し、Na塩化したグラフト化PET繊維中のNa<sup>+</sup>とCa<sup>2+</sup>イオンの定量分析結果を表1に示す。表には比較のため、(i)未処理の酸型試料(比較試料1)、(ii)イオン交換水を用いて同様のNa塩化処理を施した試料(比較試料2)、(iii)この比較試料2を、CaCl<sub>2</sub>(1 g/ℓ)水溶液で

80°C、30分処理した試料(比較試料3)、(iv)未処理の酸型試料を直接、CaCl<sub>2</sub>(1 g/ℓ)水溶液で、80°C、30分処理した試料(比較試料4)についての結果も示してある。

イオン交換水を用いてNa塩化処理を施した比較試料2が、最も高いNa<sup>+</sup>イオン含有量を示し、アルカリ処理に用いた水の硬度が高くなるほど、グラフト化PET繊維に含有されるNa<sup>+</sup>イオンの量は低下した。反対に、Ca<sup>2+</sup>イオン含有量は水の硬度が高くなるほど増加した。しかし、Ca塩水溶液を用いてNa塩化処理を施したグラフト化PET繊維中のCa<sup>2+</sup>イオン量は、硬度が50 ppmの時ですら比較試料2を経由して得た比較試料3の値よりも低い値であった。さらに、これらの試料においては、Na<sup>+</sup>とCa<sup>2+</sup>イオン含有量の和も、比較試料2および3に比べ、低い値である。

Table 1 Metal analysis of alkali-treated AA/MAA (10.8 %) grafted PET

Exp. No.	Hardness of alkali-treating water (ppm as CaCO <sub>3</sub> )	Metal content (ppm)	
		Na	Ca
1	0 (the same as Ref. 2)	9400	5
2	5	7680	1200
3	10	3390	1770
4	20	990	2010
5	30	1070	1970
6	40	1100	2180
7	50	1100	2100
Ref. 1	grafted PET; Acid form	none	2
2	Na-salt form	9400	5
3	Ca-salt form (I)	630	12000
4	Ca-salt form (II)	none	500



次に、グラフト化PET繊維内のカルボキシル基の金属イオンによる置換の状態を調べるために、アルカリ処理したPET繊維のXMA分析を行った。イオン交換水を用いてアルカリ処理した比較試料2の繊維断面(a)と、繊維断面中の $\text{Na}^+$ イオンに対応するXMA像(b)を図2に示す。XMA像の白点が $\text{Na}^+$ イオンの存在を示しており、カルボキシル基の $\text{Na}$ 置換が、繊維表面から内部にまで均一に進行していることを示している。XMAスペクトルによる定性分析からも、繊維断面中心部における $\text{Na}^+$ イオンの存在が確認された。

図3と4は、それぞれ硬度50ppmの水を使ってアルカリ処理したグラフト化PET繊維の断面と、断面における $\text{Ca}^{2+}$ イオンと $\text{Na}^+$ イオンのXMA像である。図3は、 $\text{Ca}^{2+}$ イオンが繊維の表面付近にのみ存在することを示し、図4

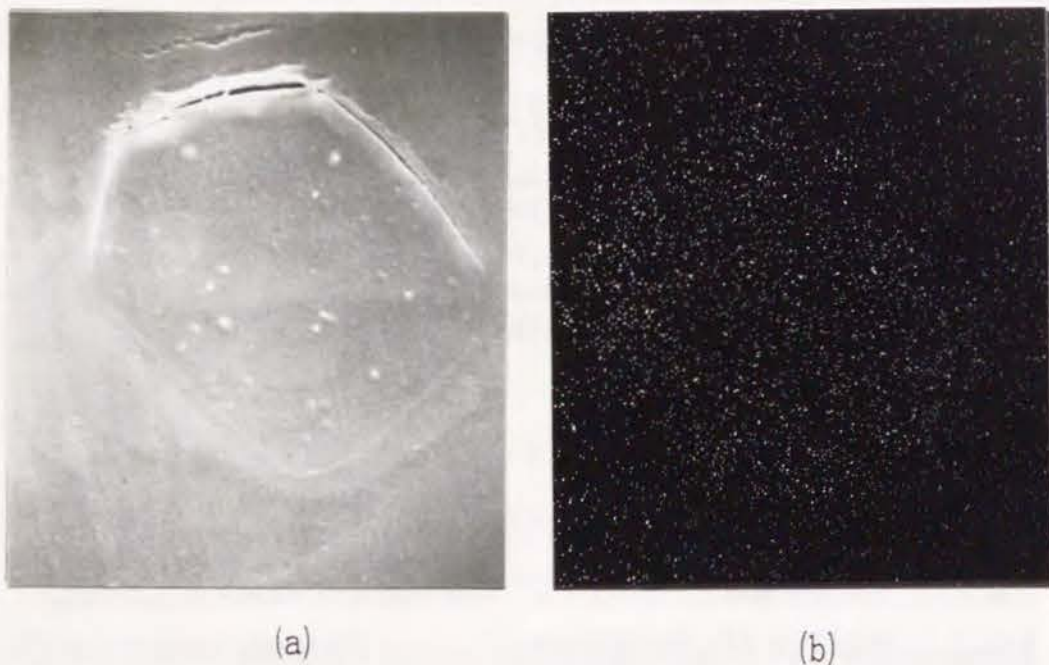


Fig.2. Cross section (a) and XMA image corresponding to Na in cross section (b) of Na-salt form grafted PET fiber prepared from alkali-treatment with deionized water. Density of white dots in the cross section area is higher than that of surroundings and white dots distributed uniformly in the same area.

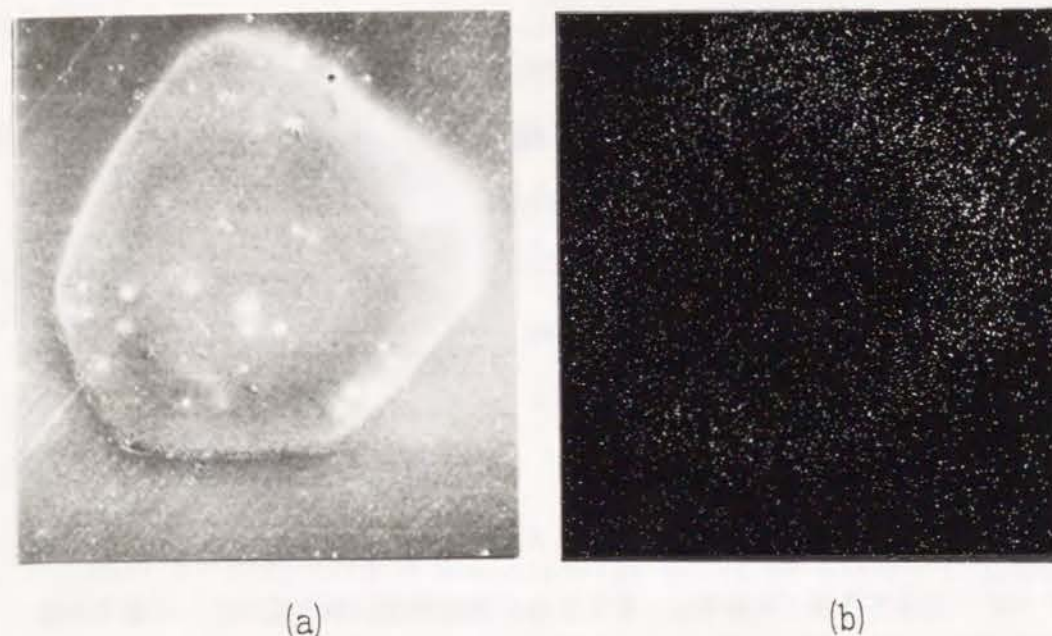


Fig.3. Cross section (a) and XMA image corresponding to Ca in cross section (b) of grafted PET fiber which was alkali-treated with aqueous  $\text{CaCl}_2$  solution of 50 degree hardness. High density of white dots is shown in the surface area of the grafted fiber.

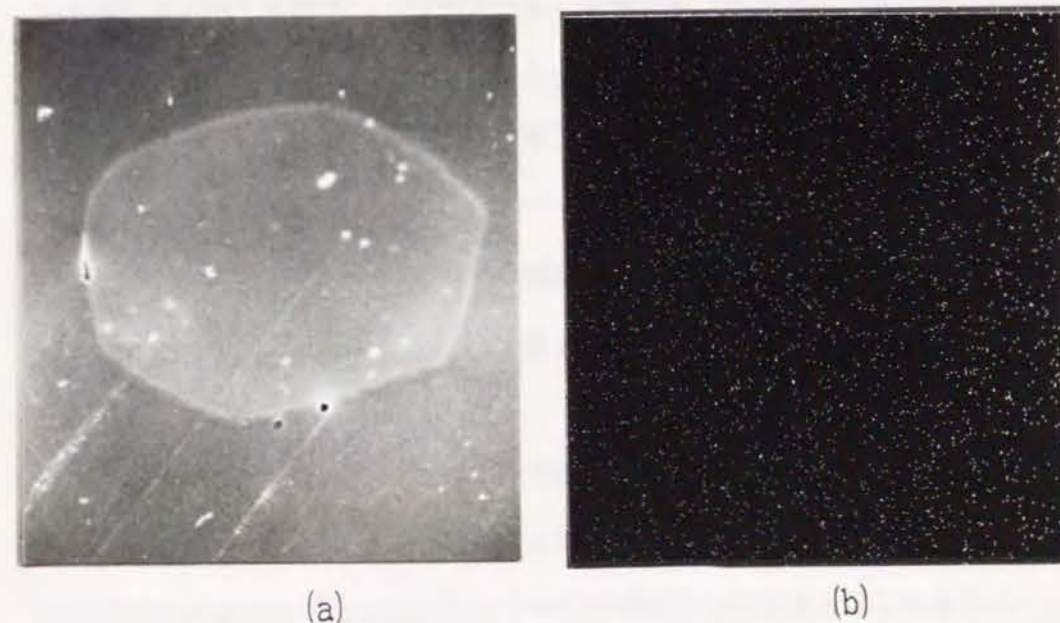


Fig.4. Cross section (a) and XMA image corresponding to Na in cross section (b) of grafted PET fiber same as shown in Fig.3. High density of white dots is absent from the cross section area.



では、 $\text{Na}^+$  イオンの繊維中における存在が確認できない。XMAスペクトルによる定性分析でも、図3と4に対応する繊維の中心部には $\text{Na}^+$  イオンと $\text{Ca}^{2+}$  イオンの存在は認められなかった。これらの結果は表1の原子吸光法による分析結果とも良く一致しているといえる。

### 3. 3 反応機構

上記したように、アルカリ処理した(AA/MAA)グラフト化PET繊維のアルカリ金属含有量と吸湿率は、用いた水の硬度が高いほど低いという結果であった。この結果を考慮すると、グラフト化PET繊維のアルカリ処理によるカルボキシル基のNa塩化反応は、以下の機構で進むものと考えられる。

(i) カルボキシル基と金属イオンとの反応の初期段階では、 $\text{Na}^+$  イオンのカルボキシル基への反応が $\text{Ca}^{2+}$  イオンよりも速い。これは表1の比較試料2と4の金属イオン含有量についての結果からも、裏付けされる。

(ii) 生成した $\text{COONa}$ は、 $\text{Ca}^{2+}$  イオンの存在下では容易にCa塩に置換される<sup>6)</sup>。

(iii) ポリ(AA/MAA)のCa塩型は、ゲル状構造を形成する<sup>7)</sup>。その結果、未反応の $\text{COOH}$ および $\text{COONa}$ 基はゲル状構造の中に封じ込まれ、塩化反応の進行が阻害される。

$\text{Ca}^{2+}$  イオンの存在しないアルカリ条件下では、カルボキシル基のNa塩化が容易に進行し、次いでこのNa塩化試料をCa塩水溶液で処理すると、 $\text{Ca}^{2+}$  イオンのカルボキシル基に対する強いキレート形成能の故に、Ca塩化が逐次進行するものと考えられる。

上記の反応機構に従うとすれば、アルカリ処理水溶液に金属イオン封鎖剤を添加すれば、 $\text{Ca}^{2+}$  イオンによる塩化反応の阻害作用を抑えることができるものと期待できる<sup>8)</sup>。そこで、典型的な金属イオン封鎖剤であるエチレンジアミンテトラアセティックアシドの4Na塩(EDTA)を、Ca塩を溶解したアルカリ処理水溶液に添加してグラフト化PET繊維のNa塩化反応を行ったところ、表2に示すように、 $\text{Ca}^{2+}$  イオンの共存する系でも高度にNa塩化が達成されることがわかった。

Table 2 Effect of a sequestering agent on alkali-treatment of grafted PET<sup>a)</sup>.

Exp. No.	Addition of EDTA <sup>b)</sup> (g/l)	Metal content of alkali-treated grafted PET (ppm)	
		Na	Ca
7	0	1100	2100
8	0.1	7800	860
9	0.2	9350	9

a) Alkali-treatment was carried out in 2g/l NaOH for 30min. at 80°C, with EDTA<sup>b)</sup>.

Water of alkali-treatment contained  $\text{Ca}^{2+}$  ions of 50 ppm as  $\text{CaCO}_3$ .

b) Tetra Na salt of ethylene diamine tetra acetic acid (sequestering agent)

## 4. 結 語

(AA/MAA)グラフト化PET繊維は親水性になるが、アルカリ処理によりNa塩型にすると、さらに親水性が高まる。しかし、アルカリ処理の用水とし



て $\text{Ca}^{2+}$ イオンなどの多価金属イオンが含まれている水道水を用いると、 $\text{Na}$ 塩の形成が阻害される。これはグラフト重合で導入したカルボキシル基の $\text{Na}$ 塩化が、 $\text{Ca}^{2+}$ イオンの存在によって抑制されるためである。しかし、このような場合でも、アルカリ処理反応系に金属イオン封鎖剤を添加すると効果的であることを見いだした。

## 文 献

- 1) 大口正勝、井桁規矩二、安村友秀；織学誌、35, T-28 (1979)
- 2) (a) T. R. Camp; "Water and Its Impurities" Reinhold Publishing Corp (1963) 68 ; (b) E. Nordell; "Water Treatment for Industrial and Other Uses", Reinhold Publishing Corp. 44 (1951) ; (c) 三宅泰雄 北野 康；「水質化学分析法」地人書院、46, (1961)
- 3) 半谷高久；「水質調査法」、丸善、50, (1960)
- 4) 大口正勝、井桁規矩二、安村友秀；織学誌、36, T-435 (1980)
- 5) 高分子学会高分子実験編集委員会編；「高分子実験学、17巻、高分子の固体構造Ⅱ」、共立、289 (1982)
- 6) 丸茂秀雄、高井 誠、斉藤 実、二宮安男；工化誌、69, 1306, (1966)
- 7) F. T. Wall, J. W. Dernan ; J. Polymer Sci., 7, 83 (1951)
- 8) 長津勝治；「実用染色法（続編）」丸善、62 (1958)

## 第 1 編 の ま と め

PET繊維の染色に用いられるキャリアー染色法の特徴とその有用性に着目して、この原理をPET繊維へのビニルモノマーのラジカル法グラフト重合に応用し、親水性のPET繊維の合成を試みた。その結果、開始剤およびモノマーのPET繊維内部への浸透を助ける膨潤剤としてMCBを、親水性ビニルモノマーとしてAAとMAA混合モノマーを用いると、モノマーの利用効率、グラフト率の高いグラフト化PET繊維が得られることを見いだした。重合方法としては、PET繊維の活性化と重合とを別々に行う2段階法と、これを1段階で行う重合法とが可能であるが、比較検討した結果、乳化剤を選ぶと1段階グラフト重合法の方が簡単で、グラフト率の高い、均質なグラフト化繊維が得られることが判明した。

得られるグラフト化PET繊維のNa塩化物は、所望の高吸湿性を示した。

## 第 2 編

### アクリル酸／メタクリル酸 グラフト化

#### PETの繊維特性



## 第4章 グラフト重合による親水化

### PETの繊維特性

#### 1. 緒言

親水性ビニルモノマーであるアクリル酸(AA)やメタクリル酸(MAA)を疎水性のPET繊維に効率よくグラフト重合するためには、PETの膨潤剤と乳化剤の選択、pHの調整と重合温度の設定および、モノマーの混合比などが重要であること、また、重合条件を制御すれば、1段階グラフト重合で効率良くグラフト率の高いPET繊維が得られること、さらに、得られる(AA/MAA)グラフト化PET繊維に含有されるカルボキシル基をNa塩型に変換すると、親水性の高いPET繊維が得られることを述べたが<sup>1, 2)</sup>、実用化のためには、製造方法の検討のみならず、得られる繊維の実用的諸特性が重要となる。

本章では、グラフト化PET繊維を衣料に用いる場合を想定し、これに必要な吸湿性、水滴吸収速度、耐洗濯性、力学的性質、抗ピル性および防融性などについて検討した。

## 2. 実 験

### 2. 1 試料

実験に供試したPET繊維は、第1章で用いた洗浄、熱セット済みの仮撚加工糸インターロック（75デニール／36フィラメント、重量115 g/m<sup>2</sup>、東洋紡ポリエステル）と洗浄、熱セット済みのステープル平編（2デニール、カット長38 mm、40番糸、重量110 g/m<sup>2</sup> 東洋紡ポリエステル）で、いずれも沸とう水で1時間処理して乾燥したものである。後者は特に抗ピル性の評価に用いた。

### 2. 2 試薬

本実験に用いたグラフト重合系では、ハイドロキノンまたは4-メトキシフェノールを0～300 ppm添加したAAおよびMAAを未精製のまま用いても、精製したAAおよびMAAを用いて得られるグラフト率とほとんど変わらないことが予備実験で確認されており、AAとMAAは、重合禁止剤である4-メトキシフェノールを約200 ppm添加した工業用品をそのまま使用した。

非イオン・アニオン型界面活性剤であるポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸エステル（POE・PA；HLB=14.9のプライサーフA・217E、第一工業製薬（株））および非イオン型界面活性剤であるポリオキシエチレンアルキルエーテル（HLB=14のノイゲンHC、第一工業製薬（株））は、それぞれ工業用品を使用し、中性洗剤は、一般家庭向けの洗濯用市販品をそのま

ま使用した。ベンゾイルパーオキシド（BPO）、モノクロルベンゼン（MCB）および他の試薬は、市販1級品を用いた。

次項に示すグラフト重合から金属塩化処理までの段階にはイオン交換水を、洗濯実験には全硬度24.0 ppmの水道水を使用した。

### 2. 3 グラフト重合と後処理

グラフト重合は2章で述べた1段階法<sup>2)</sup>で行った。BPO/MCB/POE・PA=1/8/2（重量部）からなる溶液を、pH調整剤として0.5重量部の炭酸ナトリウム（Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>）を含む1000重量部の水に乳化した。乳化液に所定量のAA、MAAあるいは（AA/MAA；2.5/7.5，モル比）混合モノマーを添加して、グラフト重合溶液を調製した。ついでPET繊維とグラフト重合液を浴比1：50でステンレスポットに仕込み、窒素雰囲気下、105℃で1時間、ポットの回転攪拌下にグラフト重合を行った。

AAまたは（AA/MAA）混合モノマーをグラフト重合した場合は、生成物を大過剰の沸とう水で2.5時間処理し、ホモポリマーの抽出を行った。MAAグラフト化生成物に対しては、生成物を0.5%のNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液に室温で1昼夜浸漬したのち、0.1N塩酸で濯ぎ、沸とう水で1時間抽出処理した。

ホモポリマー抽出後のグラフト生成物には、さらに、通常の染色処方を想定して浴比1：50で130℃、60分間の熱水処理を施した。この熱水処理による試料の重量減少は事実上ないことを確認した。なお、断面観察用の試料に対しては、1.0% owfのC. I. Disperse Red 60を添加して、同じ条件で染色した。熱水処理の後、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>（2 g/l）、イノゲンHC



(2 g/ℓ)の水溶液により、浴比1:50で80℃、30分間のアルカリ処理を施して、グラフト試料をNa塩化した。ただし、酸型のグラフト試料を得る場合には、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を添加しないで同様の処理を施した。また、抗ピル性測定用試料のNa塩化には、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の代わりに同量の水酸化ナトリウムを用いた。グラフト試料のCa塩化あるいは他の多価金属塩化反応は、酢酸カルシウムあるいは他の多価金属酢酸塩をそれぞれ2 g/ℓ含む水溶液を用い、Na塩化グラフト試料を浴比1:50で80℃、30分間処理して行なった。

これらの処理試料は乾燥のあと、経と緯とそれぞれ10%幅出しを行い170℃で60秒乾熱セットした。

## 2. 4 耐洗濯性試験

試料の耐洗濯性は家庭用電気洗濯機を用い、中性洗剤1 g/ℓを含む40℃の水道水で10分間、浴比1:200で洗濯し、40℃の水道水で10分間濯いだあと、流水下に10分間水洗し、脱水乾燥する方法で行った。ドライクリーニングは、30℃のパークロルエチレンを用い、浴比1:100で30分間攪拌、洗浄・乾燥という操作で行った。

## 2. 5 吸湿率と水滴吸収速度の測定

吸湿率は第1章と同様にして、20℃、65%RHで測定した。水滴吸収速度はJIS L1018Aに定める処方で測定した。

## 2. 6 金属イオンの分析

グラフト化PET繊維に含まれる金属イオンは、第3章に記載した原子吸光法で定量分析した。

## 2. 7 力学特性と抗ピル性の測定

試料のインターロックから繊維を抜き取り、JIS L1013に準拠して、繊維の力学特性を測定した。デニール(d)は20℃、65%RHでの吸湿水分を含む値とし、標準時および湿潤時の単糸強伸度を測定した。加熱テンシロンおよびチャック間に湯浴を付けたテンシロンを用い、それぞれ所定温度での空気中および水中における5%伸長からの伸長弾性率を求めた。以上の測定において、比較用PET試料は、モノマーを使用しない他はグラフト化PET試料と同じ条件で後処理を施し、測定試料とした。ステープル平編の引裂強度は、JIS L1096に準拠して測定し、抗ピル性はJIS L1076A法(I. C. I法)によって10時間処理し、評価した。

## 2. 8 防融性、熱的性質の測定

電気炉で所定温度に加熱した中空ガラス球(直径1.5 cm、重さ1.5 g)を水平に保持した試料布にのせ、ガラス球が試料を融解して貫通落下する温度の下限値を、防融性の尺度とした。貫通落下する下限温度が高いほど、防融性が良いことになる。

試料の熱的性質、特に融解と再結晶化挙動は示差走査熱量計(DSC)で測定した。融解挙動の測定は、10mgの乾燥試料について、窒素雰囲気下、20°C/minの昇温速度で行った。再結晶化挙動は、300°Cから20°C/minで275°Cまで降温し、275°Cに5分間保持した後、10°C/minで再び降温する方法で測定した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 親水特性

図1に、(AA/MAA)混合モノマーをグラフト重合したPET繊維のグラフト率と吸湿率との関係を示す。図には酸型(●)、Na塩型(○)、Ca塩型(⊙)、およびNa塩型の5回洗濯試料(⊖)とドライクリーニング試料(Ⓛ)の吸湿率と、比較のためにAAおよびMAA単独グラフト化PET繊維のNa塩型試料についての結果も示してある。

モノマーと吸湿率との関係では、 $MAA < (AA/MAA) < AA$ の順に吸湿率が高くなるが、3者の差は非常に小さいことがわかる。これは、第1章の2段階グラフト重合で述べた結果<sup>1)</sup>と同じである。また、グラフト重合されたポリマーのカルボキシル基の型と吸湿率との関係では、酸型<Ca塩型<Na塩型の順に吸湿率が高い。他の多価金属イオンによる塩型試料の吸湿率は図示していないが、Na塩型より低くCa塩型ないし酸型に近い。例えば(AA/MAA)混合モノマーを9.9%グラフト重合した試料の吸湿率は、Na塩型=3.92%、

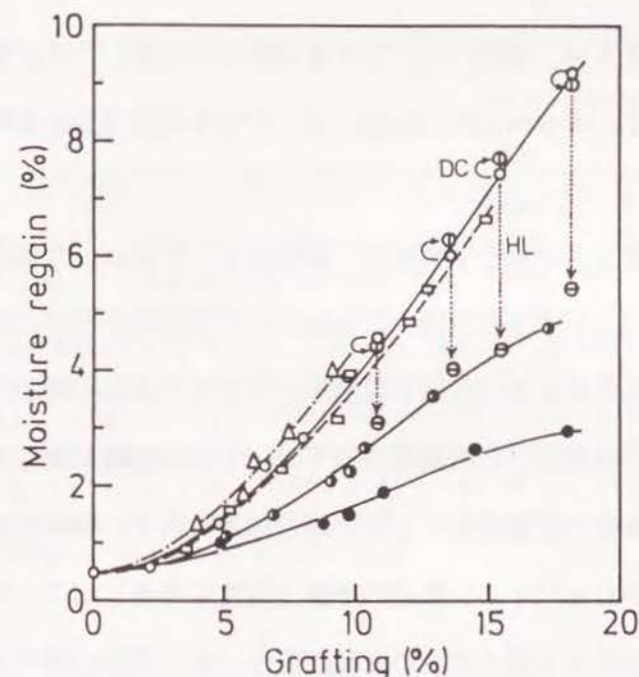


Fig.1 Moisture regain of grafted PET fabrics at 20°C, 65% RH.

Grafting was carried out with emulsion consisted of BPO, monochlorobenzene, mono-(alkoxy polyoxyethylene)phosphate (HLB=14.9) and water (1/8/2/1000 by wt.) containing 0.5wt. part of  $Na_2CO_3$  and a certain amount of vinyl monomer. Vinyl monomer; acrylic acid (AA), methacrylic acid (MAA):Grafting condition; 60min. at 105°C under  $N_2$ .

- : Acid form of AA/MAA (2.5/7.5 mol. ratio) grafted PET
- ⊙ : Ca-salt form of AA/MAA grafted PET
- : Na-salt form of AA/MAA grafted PET
- ⊖ : After 5th home-laundrying (HL) with city water
- Ⓛ : After 5th dry-cleaning (DC)
- △ : Na-salt form of AA grafted PET
- : Na-salt form of MAA grafted PET



Ca塩型=2.25%、酸型=1.50%であるのに対し、Mg塩型=3.02%、Zn塩型=1.99%、Al塩型=1.53%およびFe塩型=1.48%である。

Na塩型のグラフト化PET繊維を、硬度24.0ppmの水道水で家庭洗濯（以下、洗濯という）すると、図中に点線矢印で示したように、Ca塩型グラフト化PET繊維の吸湿率とはほぼ同じ吸湿率にまで低下する。図には5回洗濯後の吸湿率を示すが、洗濯による吸湿率の低下は、1回洗濯後が最も著しく、2～3回目以降の吸湿率低下は微少ないしほとんど認められない程度である。これは、洗濯中にNa塩がCa<sup>2+</sup>イオンなどの多価金属塩に変換したことを示唆する。そこで、洗濯中における金属イオンの置換の度合いを定量的に調べるため、(AA/MAA)混合モノマーを10.8%グラフト重合したNa塩型PET繊維について、金属イオンの定量分析を行った。洗濯前後の試料における金属イオン含有量を、予め発光分析法によって半定量的に調べた後、主な金属イオンについて原子吸光法を用い、その含有量を定量した。結果を表1に示す。

洗濯前のNa塩型グラフト化PET繊維では、金属イオンは事実上Na<sup>+</sup>イオンだけであるが、洗濯後はCa<sup>2+</sup>イオンが金属イオンのほとんどを占めており、洗濯によってNa<sup>+</sup>が主としてCa<sup>2+</sup>イオンに置換されていることが実証されている。

表1からは、カルボキシル基の金属塩化度に関する情報も得られる。グラフト重合で枝ポリマーに導入されたカルボキシル基が全てNa塩化されたとすれば、表1のNa塩型グラフト化PET繊維には、約3%のNa<sup>+</sup>イオンが含まれているはずである。しかし、実際に検出されたNa<sup>+</sup>イオンの量は1%程度であり、グラフト重合で導入されたカルボキシル基の約1/3しか金属イオンによる塩化

Table 1 Metal analysis of AA/MAA grafted PET<sup>a)</sup>

Sample	Metal content (ppm)			
	Na	Ca	Mg	Fe
PET	None	2	1	2
AA/MAA grafted PET (Na-salt form)	Befor laundering	9350	12	2
	After 5th laundering	1035	9835	1629
				53

a) Grafting: AA/MAA=2.5/7.5 mol. ratio; percent grafting; 10.8%.  
Alkali-treatment of grafted PET: 2g/l Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aq. soln.; 30min. at 80°C, liq. ratio 1:100; Deionized water was used.  
Laundering: 1g/l synthetic detergent aq. soln.; 10min. at 40°C, liq. ratio 1:200; rinse 10min. at 40°C; City water (total hardness 24.0 ppm) was used.  
Analysis; Atomic absorption analysis.

は起こっていないことがわかった。本研究におけるグラフト化PET繊維のNa塩化反応は、繊維強度の低下をできるだけ抑え、高い吸湿率を得る条件下で行った<sup>2)</sup>。そこで、Na塩化反応の条件をさらに強めて塩化処理を行ってみたが、吸湿率は増加せず、糸質が低下するだけであることが判明した。過度のアルカリ処理を行うと、グラフト化PET試料は完全に分解した。第2章で述べたように、強いアルカリ処理を行うとカルボキシル基のNa塩化反応と並行して、グラフト化PET繊維の分解が起こることを示しており<sup>3)</sup>、糸質を維持したまま高いNa塩化試料を得ることは困難であることが判明した。

図1には、Na塩型グラフトPET試料をパークロルエチレンで5回ドライクリーニングした結果をも示した。予期された如く、この場合は吸湿率の低下は起こらない。

つぎに、(AA/MAA)グラフト化PET布の水滴吸収速度（ウィッキング性）を測定した。結果を図2に示す。



グラフト化PET布の水滴吸収速度は、グラフト率の上昇と共に速くなるが、吸湿率の場合に見られたようなモノマー種による差異は認められない。水滴吸収は繊維表面での水の拡がり現象であるため、試料布の構造や密度など、毛細管現象に関係する要素の影響を強く受け、モノマー種の違いによる僅かな差は、観測されないものと考えられる。Na塩型グラフト化PET布の水滴吸収速度が最も速く、Ca塩型は酸型と同程度の水滴吸収性を示す。Na塩型グラフト化PET布をドライクリーニングした場合、水滴吸収性の変化は認められないが、水道水による洗濯では、吸湿性と同様、Ca塩型試料のレベルまで、水滴吸収性が低下する。

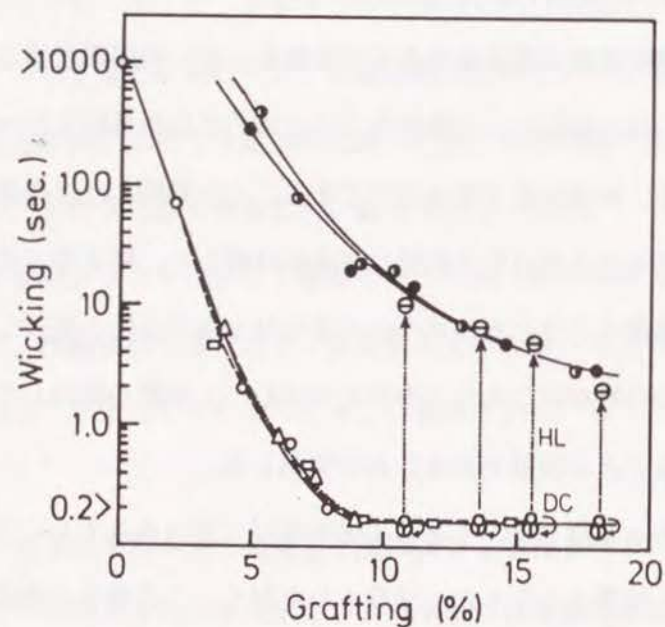


Fig.2 Wicking behavior of grafted PET.  
(Symbols are the same as shown in Fig.1)

### 3. 2 繊維形態と力学的特性

本研究で開発したグラフト重合系においては、PET繊維の中心部まで薬剤が浸透し、ビニルモノマーが重合していることを第2章で示したが、分散性染料のPET繊維への染着と同じように<sup>4)</sup>、グラフト重合の際、ビニルモノマーはPETの非晶領域に浸透し、重合するものと考えられる。したがって、繊維内重合による繊維形態の変化や、非晶領域の規則性低下、および親水基導入による力学的性質の変化などが予期される。本節では、グラフト化PET繊維の断面と力学的性質の変化を検討した。






#### 3. 2. 1 繊維形態の変化

表2に、(AA/MAA)グラフト化PET繊維(酸型)の断面と密度の変化を示す。グラフト重合の結果、繊維の断面積が増えて、加工糸特有の角張った形態が丸みを帯びるようになり、繊維密度は低下する。グラフト重合時にAAおよびMAAモノマーはPET繊維の非晶部を押し広げるようにして浸透し、重合したものと推察される。グラフト重合による繊維の膨張は、製品の風合い硬化に関係するため、繊維、編織物の設計による風合い制御が望まれる。

一方、AAおよびMAAポリマーの密度はその立体規則性に左右されるので、枝ポリマーの密度を正確に評価することはできないが、アイソタチック・ポリメチルメタクリレートの結晶密度でも1.23前後なので<sup>5)</sup>、グラフト重合された枝ポリマーの密度は、PETのそれよりも低いものと考えられ、グラフト化繊維の密度低下をもたらすと考えられる。



Table 2 Cross section and density of AA/MAA grafted PET filament.

AA / MAA grafting (%)	Cross section		Density (g/cm <sup>3</sup> )
	Shape <sup>a)</sup>	Relative size	
0		100	1.4035
5.6		104	1.3988
9.1		110	1.3970
15.9		120	1.3923
23.0		128	1.3877

a) Samples were dyed with C.I. Disp. Red 60 (1.0 %<sub>wf</sub>) after grafting.

### 3. 2. 2 グラフト重合のPET繊維強伸度への影響

図3は、(AA/MAA) 混合モノマーを9%と15%グラフト重合したPET繊維の、標準時(20℃、65%RH)と湿潤時(20℃)での、応力-歪み曲線である。比較のために、未処理PET試料についての結果も示してある。表3は、グラフト率の異なる種々試料の標準時と湿潤時の初期引張抵抗度である。抗張力とモジュラスは、グラフト率の増加とともに、さらにNa塩化によって低下

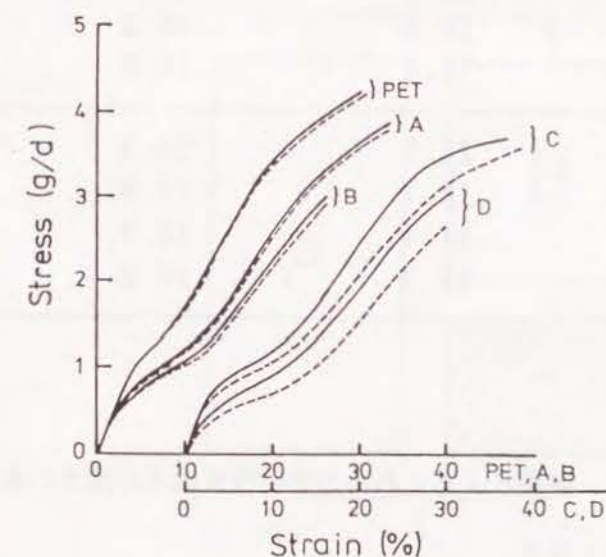


Fig.3 Stress-strain curves of AA/MAA grafted PET filaments.

— Dry condition (in air of 20°C, 65% RH)

--- Wet condition (at 20°C)

A: Acid form of grafted (9%) PET

B: Na-salt form of grafted (9%) PET

C: Acid form of grafted (15%) PET

D: Na-salt form of grafted (15%) PET

Upper horizontal axis corresponds to PET, A and B. Lower one corresponds to C and D.

Table 3 Initial tensile modulus of AA/MAA grafted PET filament.

Grafting Form	Grafting (%)	Initial tensile modulus (g/d)	
		Dry condition (20°C, 65% RH)	Wet condition (20°C)
Acid	0	24.7	23.8
	5.6	23.3	20.8
	9.1	20.1	19.4
	15.9	18.8	18.2
	23.0	17.6	16.8
Na-salt	5.6	21.5	20.4
	9.3	18.7	17.0
	15.2	17.1	12.7
	21.6	16.3	10.2

することがわかる。また、湿潤によるこれら力学的性質低下の度合いも、グラフト率の増加とともに大きくなる。

分子構造に水素結合性の官能基をもつ羊毛やナイロン6繊維は、水を吸うと水素結合を失ない、その応力-歪み曲線は低強度高伸度型へと変化することが知られているが<sup>6, 7)</sup>、グラフト化PET繊維の場合はこれらの繊維とは異なり、湿潤時の伸度は空気中の伸度と変わらず、強度のみ低下する。この現象は、図4に示す分散系における高柳の力学的モデル<sup>8)</sup>を適用し、湿潤時に親水性グラフトポリマーの応力伝達が失われる、とすればよく理解できる。すなわち、図4においてAはマトリックスのPET、BはグラフトポリマーCの力学的影響を受けるPET

で、湿潤時にはAに応力が集中する。結果として伸度は変わらず、強度だけが低下することになる。このモデルが適用できることは、グラフト重合で生成したグラフトポリマーが、PET繊維中にブレンドされたような、モザイク的状态で存在することを示唆している。

なお、酸型グラフト化PET繊維に比べ、Na塩型試料の方が水の影響を受け易い傾向を示すが、その差は僅かである。

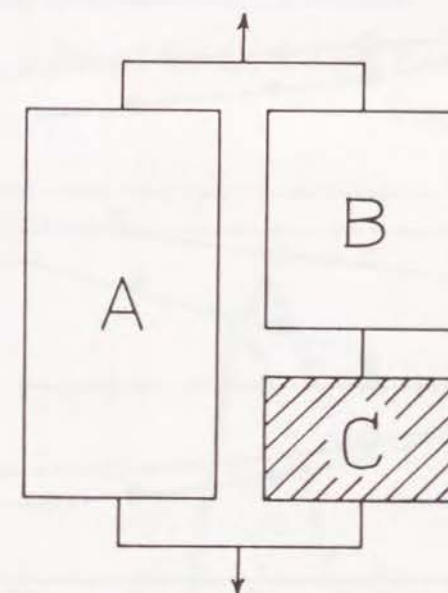


Fig.4 Takayanagi's mechanical model.  
A and B: PET, C: Grafted polymer

繊維のデニールや強伸度特性に及ぼすグラフト重合の影響を明確にするため、20°C、65%RHにおける繊維特性とグラフト率との関係を調べた。結果を図5に示す。

グラフト化PET繊維のデニールはグラフト率上昇につれて増加する。Na塩型繊維のデニールは酸型のものより高いが、これらのデニール値は、それぞれの



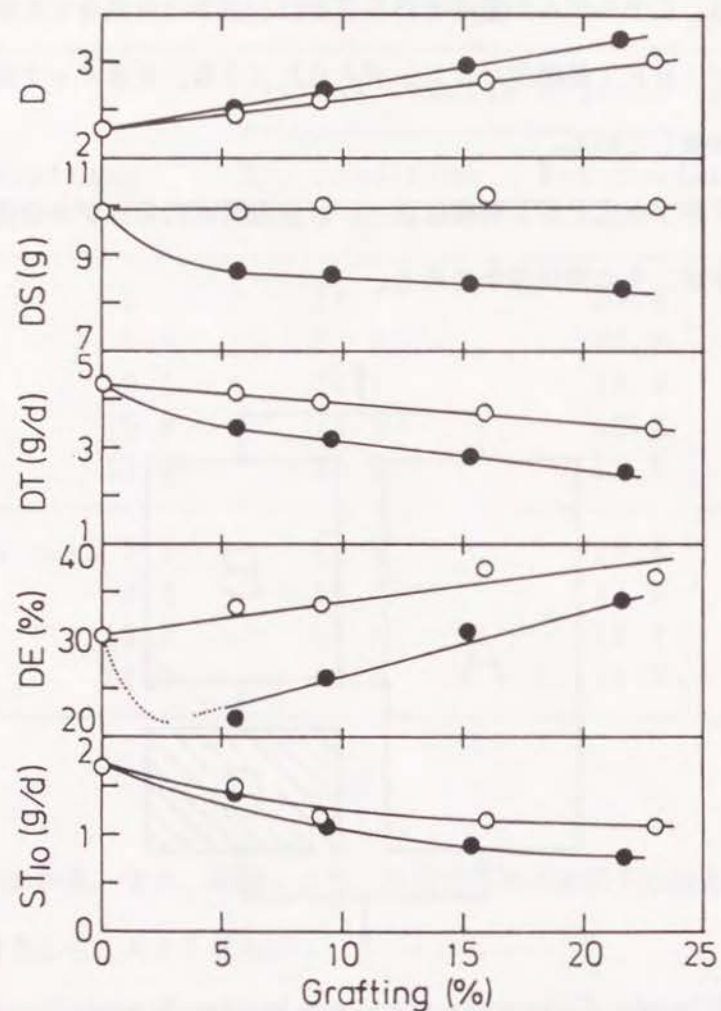


Fig.5 Stress-strain characteristics of AA/MAA grafted PET filaments as a function of percent grafting.

- : Acid form of grafted PET
- : Na-salt form of grafted PET
- D : Denier, DS : Dry strength,
- DT : Dry tenacity, DE : Dry elongation,
- ST<sub>10</sub> : Stress at 10% elongation

グラフト率と吸湿水分からなる重量増加にはほぼ対応している。酸型繊維の破断強度 (g) はグラフト率によって変わらず一定である。これに対し、Na塩型の場合は、アルカリ処理による強度低下が認められ、グラフト率が高いほど、強度低下が大きくなる傾向を示す。デニール増加の関係で、グラフト率上昇にともない酸型、Na塩型繊維とも破断強度 (g/d) としては低下する。

破断伸度は酸型、Na塩型繊維とも、グラフト率が上がると高くなるが、Na塩型の破断伸度は酸型より低い。繊維のモジュラスは表3に示したが、10%伸張時の抗張力 (g/d) はグラフト率が高くなると低下し、その低下度は酸型よりNa塩型繊維の方が大きい。

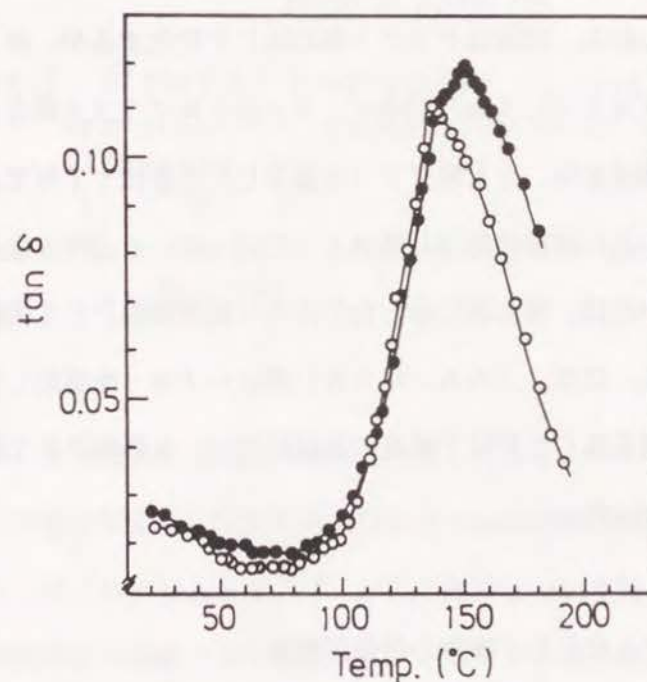


Fig.6 Temperature dependence of  $\tan \delta$ .

- : PET
- : Acrylic acid/methacrylic acid grafted (15.9%) PET

グラフト重合によってもたらされた強伸度特性の変化が、グラフト化PET繊維の分子鎖セグメントの動き易さに起因しているのかどうかを確認するため、図6に示す動的粘弾性損失正接 ( $\tan \delta$ ) の測定を行った。

AAとMAAのホモポリマーは、それぞれガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $106^\circ\text{C}$  および  $130^\circ\text{C}$  で、堅くてもろいポリマーである<sup>9)</sup>。グラフト化PET繊維の  $\tan \delta$  には、枝ポリマーによると思われるピークが観察される。また、この  $\tan \delta$  曲線は、グラフト化PET分子鎖の運動性が、 $100^\circ\text{C}$  を越える温度まで、PETの運動性よりは高くないことを示している。したがって、グラフト重合による強伸度特性の変化を、分子鎖セグメントの運動性向上で説明することはできない。主として、グラフト重合やNa塩化処理時に生じた繊維の収縮に起因していると考えられる。収縮はグラフト率に応じて変化するが、加工糸インターロックの場合、(AA/MAA) 混合モノマーを9%グラフト重合したときの経と緯の平均収縮率は8%、15%グラフト重合したときは11%であった。ただし、強伸度測定の前に試料は幅出し熱セットを行っている。Na塩型の強伸度特性が酸型より低いのは、第2章に示したアルカリ処理時のPET主鎖の加水分解によると思われる。なお、(AA/MAA) 混合モノマーを添加しないでグラフト重合と同じ処理を施したPET繊維の繊維特性は、未処理PET繊維の特性とほとんど変らなかった。

### 3. 2. 3 グラフト化PET繊維の伸長弾性率

図7に、Na塩型の(AA/MAA)グラフト化PET繊維(グラフト率: 15.2%)の、空气中(乾燥時)と水中での5%伸長からの伸長弾性率の温度

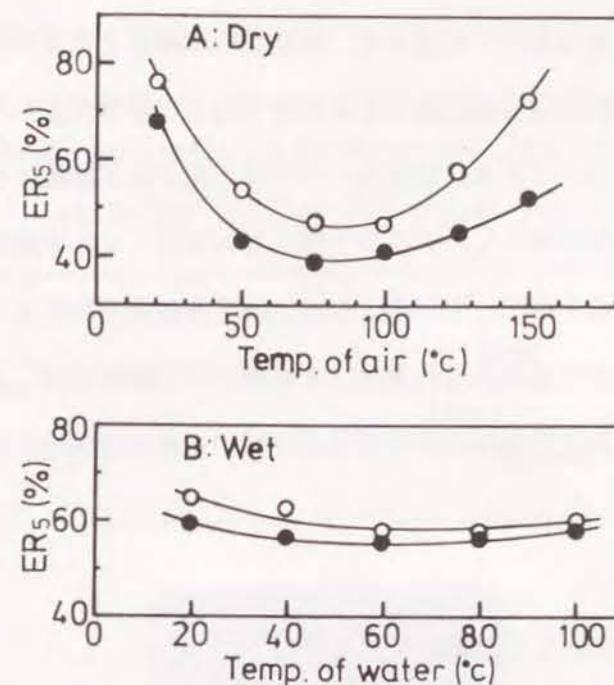


Fig.7 Effect of temperature on elastic recovery from 5% elongation ( $ER_5$ ) of PET filaments.  
○ : PET  
● : Na-salt form of AA/MAA grafted (15.2%) PET

依存性を、未処理PET繊維のそれと比較して示す。

グラフト重合により、空气中および水中での伸長弾性率はいずれも低下する。また、G. M. Bryantら<sup>10)</sup>が他の繊維について報告しているように、伸長弾性率は特定の温度で最小値を示す。空气中での最小値が、未処理PET繊維では  $80 \sim 90^\circ\text{C}$  に現われるのに対し、グラフト化PET繊維は、約  $10^\circ\text{C}$  低い温度に現われることが判明した。水中での結果には明瞭な極小値は観察されないが、グラフト化PET繊維は未処理繊維よりも低温側にあるように見える。



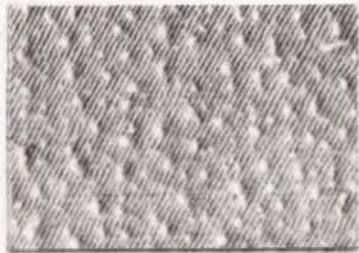


G. M. Bryantら<sup>10)</sup> によって、非晶性の繊維ほど伸長弾性率が低くなり、伸長弾性率が最小になる温度は $T_g$ に相当することが報告されている。したがって、上記の結果は、(AA/MAA)グラフト化PET繊維では、未処理PET繊維より結晶化度が低下し、グラフト率15%では $T_g$ が未処理PETよりも約10℃低下することを示している。なお、図7Bに見られるように、グラフト化PET繊維の水中での伸長弾性率は、未処理PET繊維と同じように変化しており、グラフト化PET繊維の伸長弾性率に対する水の特異的な相互作用は認められない。

### 3. 3 グラフト化PET繊維の抗ピル性

PETのように強度の高い繊維の編織物では、ピル（毛玉）が発生し易く、衣服の外観を悪くし、着用感を低下させる、という欠点がある。

D. Gintisら<sup>11)</sup> は、ピルの発生に関与する繊維特性として、特に剛さと破断強度をあげている。すなわち、応力-歪み曲線が立っている繊維ほど、あるいは破断強度の高い繊維ほど、ピルが発生し易いことを見いだしている。(AA/MAA)混合モノマーをグラフト重合したPET繊維は、抗張力が低下し、Na塩化処理によって破断強度も低下する。加うるに、隣接繊維同志のデニールが増加することによってピルの元になる毛羽が引き出され難くなることも予想され、(AA/MAA)グラフト化PET繊維には、抗ピル性が付与されることが期待される。そこで、PETステープルの平編地に(AA/MAA)混合モノマーを10.2%グラフト重合した試料について、その酸型とNa塩型のピル発生性と平編地の引裂強度とを測定した。結果を表4に示す。

Table 4 Anti-pilling property and tearing strength of AA/MAA grafted PET staple plain knit.

Grafting (%)	form	Anti-pilling --I. C. I. method (1011r) -- (grade)	Tearing strength --wale direction-- (kg)
0	—		1 4.6
10.2	Acid		2 4.2
10.2	Na-salt		4~5 3.2

グラフト化PET編地の抗ピル性は、酸型の場合は2級であり、1級の未処理PETに比べて抗ピル性が向上する。Na塩型の場合は、4～5級となり、良好な抗ピル性を示す。Na塩型試料の引裂強度は相対的に低下するが、類似組織の木綿のそれと同程度の強度であり、実用上は問題ないと考えられる。

PETの減量処理に採用されているような強いアルカリ処理に比べると、非常に温和なアルカリ処理でも、グラフト化PET繊維はその強伸度を著しく低下する<sup>12, 2)</sup>。したがって、グラフト化PET繊維を染色した後の還元洗浄の条件などを制御すれば、広い範囲のグラフト率において、抗ピル性PETを得ることが可能であることが判明した。

### 3. 4 グラフト化PET繊維の融解挙動

PETのような熱可塑性高分子の欠点の一つに、タバコの火や火花などによって成形物が簡単に融解し、開孔するということがある。このような高分子からなる繊維や編織物には、表面に後処理法で不融性の皮膜を形成させ、防融性を付与することが一般に検討されている。AAのような親水性ビニルモノマーをグラフト重合した熱可塑性高分子は、一般に加熱時の形態保持性が向上するので<sup>13)</sup>、AAやMAAをグラフト重合したPET繊維の防融性は向上することが期待される。そこで図8に示したように、防融性の尺度として、実験の項に記した加熱ガラス球による溶解貫通の下限温度を選び、グラフト化PET繊維の防融性を検討した。

グラフト率の上昇に伴って防融性の向上が認められる。特に、Na塩型においては、この効果が顕著である。図示していないが、Ca塩型およびZn塩型グラ

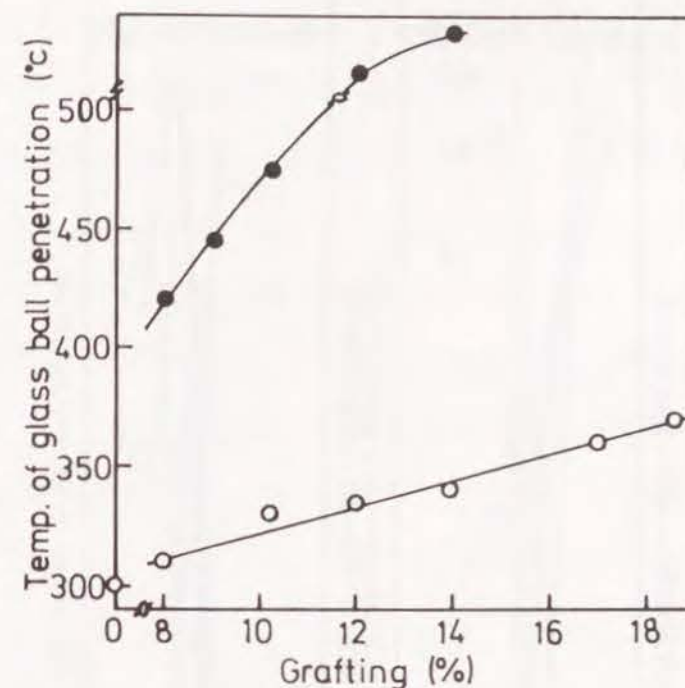


Fig. 8 Melt-proof property of AA/MAA grafted PET fabrics.

"Melt-proof" is characterized by the lowest temperature at which the glass ball ( $\Phi=1.5\text{cm}$ ,  $\text{wt.}=1.5\text{g}$ ) can penetrate through horizontally held sample fabric.

○ : Acid form of grafted PET

● : Na-salt form of grafted PET

フト化PET編物においても、Na塩型と同様の結果が得られた。これらの結果は、PETにAAやMAAをグラフト重合して、導入されたカルボキシル基を塩型にすれば、優れた防融性が付与されることを示している。

PETの溶融挙動に対するグラフト重合の影響をさらに詳しく検討するため、DSCによって熱的性質を検討した。酸型およびNa塩型グラフト化PET試料のDSC曲線をそれぞれ図9と図10に示す。



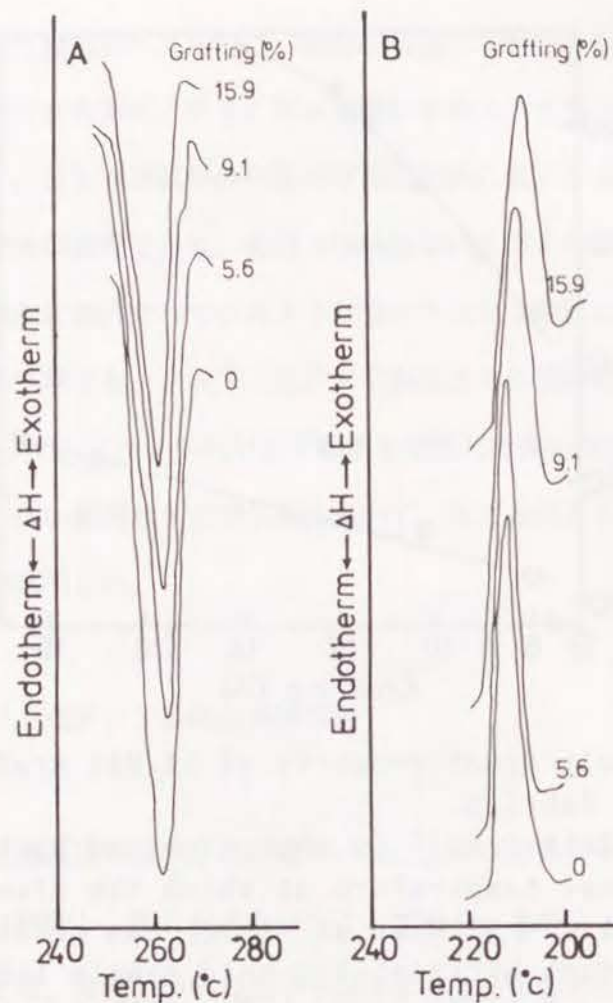


Fig.9 DSC curves of melting (A) and recrystallization (B) of AA/MAA grafted PET [acid form].

Scan speed: melting= 20°C/min.,  
recrystallization= 10°C/min.  
Atmosphere: N<sub>2</sub> gas

PETの融点はグラフト重合によって変化しないが、グラフト率が高くなるにつれ、PET主鎖の融解に基づく吸熱量が少なくなることがわかる。これはグラフト重合によって、PETの結晶近傍での非晶化が一部起こったことを示すもの

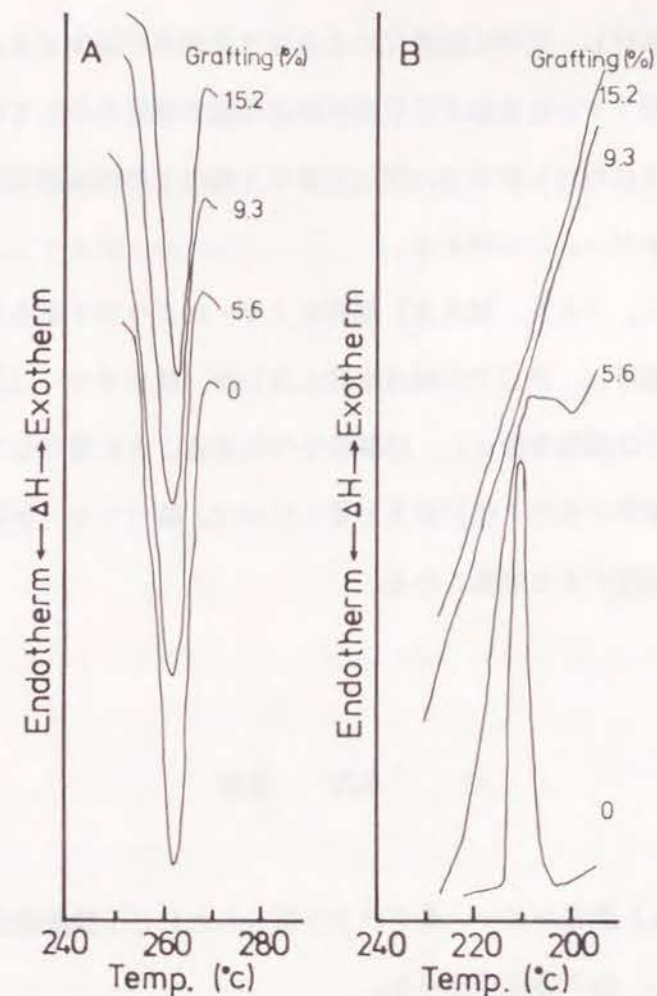


Fig.10 DSC curves of melting (A) and recrystallization (B) of AA/MAA grafted PET [Na-salt form].

Measuring conditions are the same as shown in Fig.9.

で、AAをグラフト重合したポリプロピレンにも、これと類似の結晶破壊現象が報告されている<sup>14)</sup>。

熔融状態からの再結晶化においては、グラフト率が高くなるにつれて再結晶化

温度が低温側に移行し、同時に結晶化にともなう発熱量が減少する。これは(AA/MAA)枝ポリマーによるPETの再結晶化阻害効果を示している。この現象はNa塩型試料において顕著で、グラフト率9%以上のNa塩型試料では、結晶化に基づく発熱ピークは消滅する。

以上の結果から、(AA/MAA)混合モノマーのグラフト重合はPETの非晶領域を中心に進行し、PETの融点を変えないが、枝ポリマーは主鎖のPETが溶融した場合には流動を阻止し、防融性を付与することに寄与しているといえる。防融効果が塩型グラフト化PETで著しいのは、枝ポリマーが架橋状構造を採り易いことに起因すると推察される。

#### 4. 結 語

(AA/MAA)混合モノマーをグラフト重合したPET繊維の衣料としての繊維特性を検討し、以下の知見を得た。

(i) 導入されたカルボキシル基はアルカリ処理によって全カルボキシル基の約1/3がNa塩化されるに過ぎないが、Na塩型に変換した繊維には、優れた吸湿性が付与される。

(ii) PET繊維はグラフト重合によってデニールが増加し、繊維のモジュラスが下がる。また、破断強度の低下、破断伸度の上昇が生じ、伸長弾性率が低下するなど、若干の力学的性質の低下が認められるが、この力学的性質の低下は、一方では繊維に良好な抗ピル性を、また生成ポリマーにより防融性を付与する。

(iii) グラフト重合は主としてPET繊維の非晶領域で進行し、結晶近傍での

非晶化を進める。

すなわち、グラフト重合化という一つの改質手段によって、PET繊維に親水性、抗ピル性、防融性などの新しい機能が同時に付与され、PET繊維が複合的に改質されることを明らかにした。



## 文 献

- 1) 大口正勝、井桁規矩二、安村友秀；織学誌、35, T-28 (1979)
- 2) 大口正勝、井桁規矩二、安村友秀；織学誌、36, T-425 (1980)
- 3) E. Schamberg ; Polymer Letters, 10, 119 (1972)
- 4) 黒木宣彦；「染色理論化学」、楨書店、p.493 (1969)
- 5) J. Brandrup, E. H. Immergut ; "Polymer Handbook", 2nd. Ed., Wiley-Interscience, N.Y., p. III-13 (1975)
- 6) J. B. Speakman ; J. Text. Inst., 18, T-431 (1927)
- 7) 松崎 啓、温品譲二共訳；「化学繊維Ⅱ」、丸善、p.242 (1971)
- 8) 高柳素夫；プラスチック、13, (9), 1 (1962)
- 9) "Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol.1", John Wiley and Sons, Inc., P.208 (1964)
- 10) G. M. Bryant, A. T. Walter ; Text. Res. J., 29, 211 (1959)
- 11) D. Gintis, E. J. Mead ; Text. Res. J., 29, 578 (1959)
- 12) たとえば橋本 健；織学誌、14, 510 (1958)；織学誌、15, 794 (1959)
- 13) たとえば、E. E. Magat, I. K. Miller, D. Tanner, J. Zimmerman ; J. Polymer Sci., Part C, No.4, 615 (1963)；辻 和一郎、池田徹雄、黒川洋子、中谷 登；織学誌、23, 327 (1967)；池田徹雄、辻 和一郎、池田洋子；織学誌、29, T-238 (1967)；岡田紀夫；織学誌、34, P-120 (1978)
- 14) 池田徹雄、辻 和一郎、池田洋子；織学誌、29, 244 (1973)

## 第5章 アクリル酸／メタクリル酸 グラフト化PET繊維の染色性と微細構造

### 1. 緒 言

合成繊維の染色性と微細構造との関係については、数多くの報告がある<sup>1)</sup>。一般には、非晶性が高く、分子鎖セグメントの運動性が低温側で活発な繊維ほど、染料の吸尽性は高いとされている<sup>2)</sup>。

アクリル酸(AA)、メタクリル酸(MAA)をグラフト重合したポリエチレンテレフタレート(PET)繊維は、分散性染料およびカチオン性染料によって染まり易くなることが知られており<sup>3)</sup>、グラフト重合によって導入されたカルボキシル基に対するカチオン性染料の染着性は、グラフト重合の均一性を調べる評価法にも利用されている<sup>3, 4)</sup>。しかしながら、ビニルモノマーをグラフト重合した合成繊維の染色性を、繊維の微細構造と結びつけて検討した例はない。

本章では、(AA/MAA)混合モノマーをグラフト重合した親水化PET繊維が、分散性染料とカオチン性染料に対して染まり易くなることを確認すると同時に、染色性と繊維の微細構造との関係を、X線測定と動的粘弾性測定から検討した結果を述べる。

## 2. 実 験

### 2. 1 グラフト化PET試料の調製

前章と同様、熱セット済みの仮撚加工糸インターロック（75デニール／36フィラメント、重量115 g/m<sup>2</sup>、東洋紡ポリエステル）を、グラフト重合の試料とした。これに第4章に記述した方法で（AA/MAA；2.5/7.5，モル比）混合モノマーを1段階グラフト重合し、炭酸ナトリウム水溶液による処理をして、Na塩化PET試料を調製した<sup>5)</sup>。

### 2. 2 染色と染料吸尽性の評価

染色は、C. I. Disperse Red I（4%owf）あるいはC. I. Basic Blue 21（5%owf）を水に分散または溶解した染色液を用い、それぞれ浴比1：100で沸とう条件下に90分間行った。染色後の残存水溶液を比色することによって染料吸尽率を求めた。染料吸尽率は沸とう条件下での平衡染着量を示すもので、この値が試料の染まり易さを表わす。

### 2. 3 X線回折の測定

理学電機（株）製のローターフレックスRADを使用し、Niフィルターを通したCu-K $\alpha$ 線によって赤道方向のX線回折強度を測定し、（100）、（110）および（010）面の結晶面間隔を求めた。さらにそれらの反射の半価幅

を、SiO<sub>2</sub>  $\alpha$ -quartzの半価幅で補正したのち、Scherrerの式によって微結晶サイズを求めた。

### 2. 4 水中における動的粘弾性の測定

測定は東洋測器（株）製のバイブロンDDV-IIを用いて行った。水中での測定を可能にするため、測定部の恒温槽は図1に示すように、温度調節された水を循環するものに改造した。

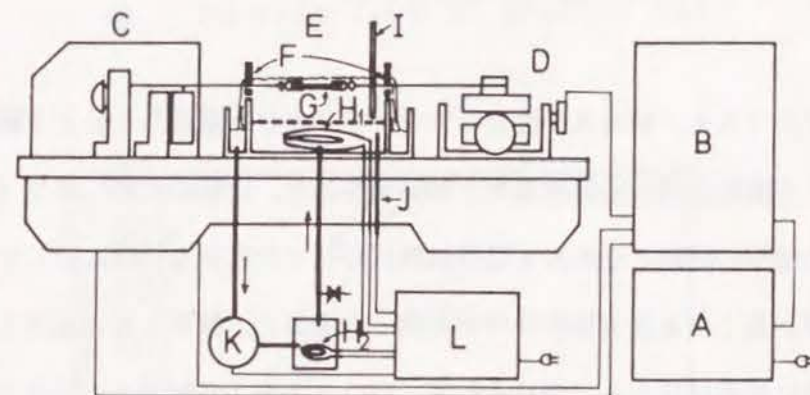


Fig.1 Apparatus for measuring dynamic viscoelastic properties in water.

A: Eliminator, B: Amplifier and oscillator, C: Oscillating section, D: Slider, E: Water bath, F: Slit (Width=5mm. Water overflows through this slit.), G: Sample (Sample is held under the surface of water), H: Heater I: Thermometer, J: Thermocouple, K: Pump, L: Thermoregulator.



約700デニールに合糸したものを試料とし、試料長40mm、測定周波数110Hz、昇温速度1℃/分で、室温から98℃の範囲で水中における損失正接 $\tan \delta_{wet}$ を測定し、動的弾性率 $E'_{wet}$ 、損失弾性率 $E''_{wet}$ を求めた。試料の断面積は、湿潤時でも乾燥時と変わらないものと仮定し、乾燥時の比重とデニールから計算した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 グラフト率と染料吸尽性との関係

図2に、(AA/MAA)混合モノマーをグラフト重合したPET繊維のグラフト率と分散性染料の染料吸尽率との関係を示す。比較のため、ポリ(AA/MAA)の酸型の試料とそのNa塩型試料についての結果も同時に示してある。グラフト率が高くなるほど染料吸尽率が高くなること、酸型とNa塩型とでは、染料吸尽率に差異はほとんど認められず、グラフト率10%以上の試料では、いずれも用いた染料の約90%が吸尽されることがわかった。共重合による改質ポリエステル繊維の染色に関して、D. Colemanは、改質剤単量体の親水性も易染性向上に有効であると報告しているが<sup>6)</sup>、図2の結果は、分散性染料による染色に関しては酸型でもすでに十分な親水性であることを示すものである。

図3に示すように、カチオン性染料による染色においても、グラフト率が高くなると染料吸尽率は高くなるが、分散性染料の場合とは異なり、低グラフト率の領域では酸型よりもNa塩型の方が高い染料吸尽率を示す。染料吸尽率に及ぼす

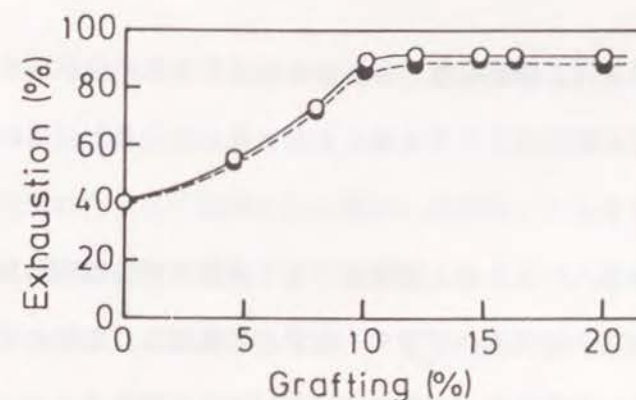


Fig.2 Disperse dye exhaustion of AA/MAA grafted PET.  
Dye: C.I. Disperse Red 1  
Dyeing: Dye; 4%<sub>wet</sub>, 90min. at boiling point, liq. ratio; 1:100.  
○ : Acid form of grafted PET,  
● : Na-salt form of grafted PET.

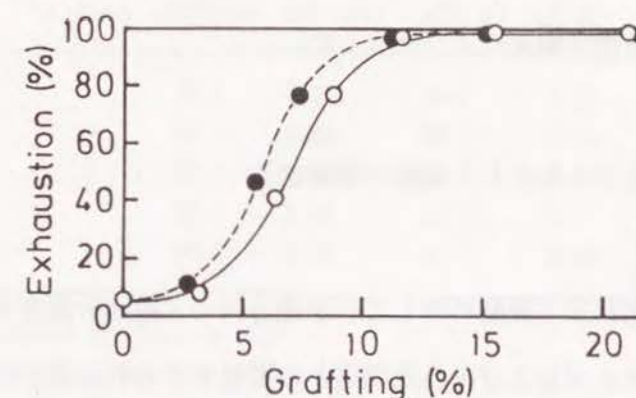


Fig.3 Cationic dye exhaustion of AA/MAA grafted PET.  
Dye: C.I. Basic Blue 21  
Dyeing: Dye; 5%<sub>wet</sub>, 90min. at boiling point, liq. ratio; 1:100.  
Symbols are the same as shown in Fig.2.

酸型とNa塩型の相違は、染着座席となるカルボキシル基の量が増すにつれて小さくなり、酸型もNa塩型もグラフト率が10%以上になると、用いた染料のほぼ100%を吸尽する。

ここで付言しておきたいことは、通常のPET繊維の染色は高温高压の条件下に行われるが、(AA/MAA)グラフト化PET繊維は、実験の項で記述したように、常圧・沸とうの条件下で染色できるということである。グラフト化PET繊維は、木綿や羊毛などの天然繊維に比肩し得る易染性を有することを示している。

### 3. 2 微細構造と染色性との関係

本節では、グラフト重合による繊維の微細構造の変化と易染性との関係を、X線回折および動的粘弾性測定により検討した。

#### 3. 2. 1 グラフト化PET繊維の微細構造

酸型のグラフト化PET繊維に対して、赤道方向のX線回折強度を測定し、グラフト率と微結晶サイズおよび結晶面間隔との関係を求めた。表1にその結果を示す。

PETの微結晶サイズと結晶面間隔には、グラフト重合による顕著な変化は認められない。しかし、(010)面の測定値には、グラフト率の増加と共に微結晶サイズが小さくなる傾向が見られる。これは、高グラフト率の試料では結晶の破壊が起こることを述べた第4章の結果を裏付けるもので<sup>5)</sup>、以下に述べる有機

溶媒処理による易染化PET繊維の構造変化とも異なる。

これまでに、H. D. Weigmannら<sup>7)</sup>、高岸、脇田ら<sup>8, 9)</sup>によって、有機溶媒で処理されたPET繊維は脱溶媒後に易染性となること、および溶媒処理の結果、PET繊維の微結晶サイズと密度が大きくなり、結晶面間隔が小さくなることが報告されている。この現象は、PETの膨潤と再結晶化による結晶の生長にともない、非晶領域の高分子鎖が結晶相にくり込まれ、結果として結晶の生長と配向性の低下、非晶領域の乱れが起こって、繊維の可塑性が進行したものと解釈されている。

Table 1 Crystallite sizes and lattice spacings of AA/MAA grafted PET fibers (acid form).

Results of X-ray anal.	(100) plane		(110) plane		(010) plane	
	ACS <sup>a)</sup> (Å)	LS <sup>b)</sup> (Å)	ACS (Å)	LS (Å)	ACS (Å)	LS (Å)
% Grafting						
0	36.0	3.84	34.1	4.36	45.7	5.63
5.6	37.1	3.83	33.2	4.35	45.2	5.61
9.1	36.2	3.84	32.9	4.35	43.2	5.62
15.9	36.0	3.84	33.1	4.37	41.7	5.61
23.0	35.8	3.83	32.7	4.35	41.0	5.60

a) Apparent crystallite size

b) Lattice spacing

本研究で用いたPET繊維は、グラフト重合の段階でPETの膨潤剤であるモノクロルベンゼン、AA、MAAモノマーからなる有機溶媒の存在下で加熱処理されている<sup>5)</sup>。したがって、グラフト化PET繊維も、有機溶媒処理で易染化したPET繊維と同様の微細構造の変化が予期されるが、繊維中に残存する(AA



／MAA) ポリマーの影響が少ない低グラフト率試料においても、有機溶媒処理繊維と類似の微細構造の変化は認められなかった。逆に、微結晶サイズは小さくなる結果であった。さらに、グラフト重合によって繊維の比重が低下することも認められており<sup>5)</sup>、グラフト重合による易染化は、有機溶媒処理による易染化とは別の機構であることは明らである。

ポリエチレングリコールをPETに共重合した変性ポリエステルも易染性になるが、溶媒処理PETに認められるような微結晶サイズの変化はない<sup>10)</sup>。この変性ポリエステルの易染性は、非晶部にあるPET分子鎖のセグメントの運動性に依存していることが考えられる。グラフト化PET繊維の場合にも同じようなセグメントの運動性が予測されるので、次項で動的粘弾性の測定を行い、検討した。

### 3. 2. 2 水中でのPET分子鎖の運動性と染色性

(AA/MAA) 混合モノマーをグラフト重合したPET繊維の、乾熱条件下での損失正接  $\tan \delta$  は、100℃以下ではほぼPETの  $\tan \delta$  と一致しており、この温度領域で、グラフト重合によるPET分子鎖のセグメントの運動性向上は認められなかった<sup>5)</sup>。しかし、図2と図3の染色は水中で行われたものであり、グラフト化PET繊維には、親水性の(AA/MAA) ポリマーが非晶領域に存在している。そこで、水中におけるPET分子鎖のセグメントの運動性を反映する物質量を評価するために、図1に示した装置を用いて水中での動的粘弾性を測定した。損失正接  $\tan \delta_{wet}$  を図4に、動的粘弾性率  $E'_{wet}$  と損失弾性率  $E''_{wet}$  とを図5に示す。

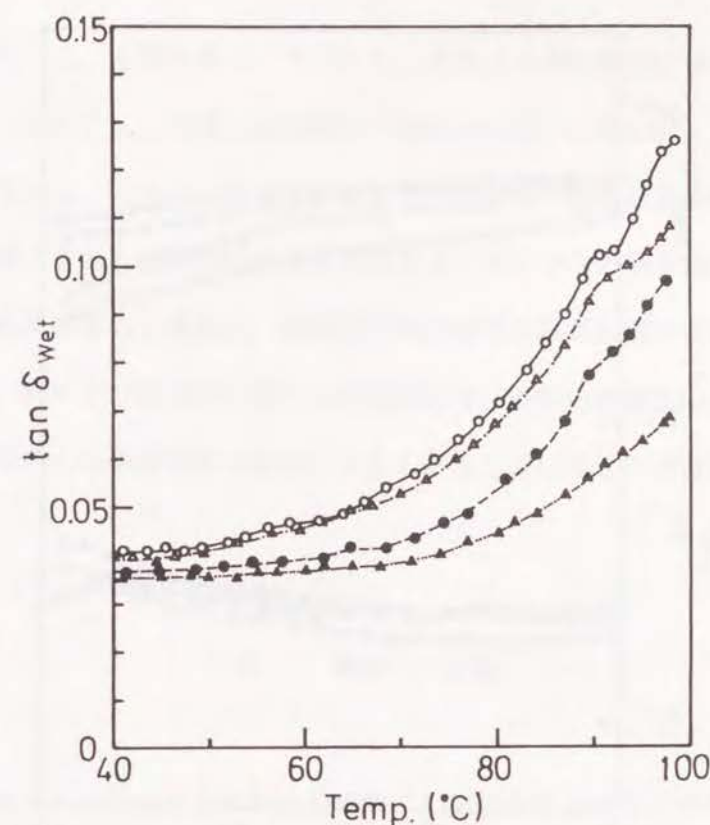


Fig.4 Temperature dependence of  $\tan \delta_{wet}$  of AA/MAA grafted PET (acid form).  
Grafting: (▲) 0%, (●) 5.6%,  
(△) 9.1%, (○) 23.0%.

50℃以上の温度領域でも、未処理PET繊維の  $\tan \delta_{wet}$  が相対的に小さい値であるのに対し、グラフト化PET繊維はいずれも大きな値を示している。これはグラフト重合の結果、湿潤下ではグラフト化PET分子鎖のセグメントの運動が容易になったことを意味する。またグラフト化PET繊維の  $\tan \delta_{wet}$  曲線には、90℃付近にショルダーが観測される。グラフト率が高くなるほど、このショルダーが明瞭になることから、ショルダーはグラフト重合で導入された

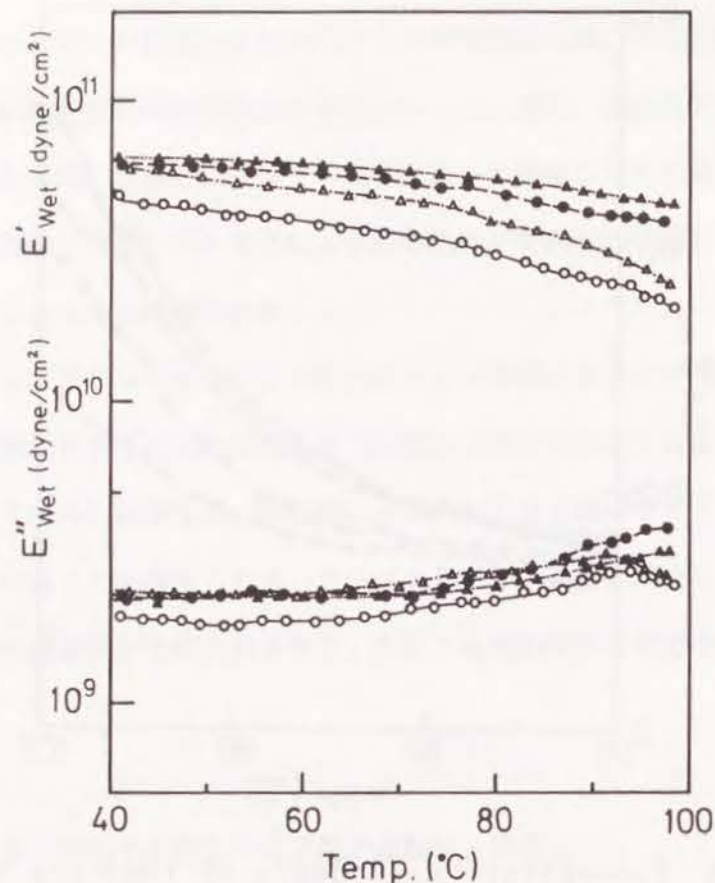


Fig.5  $E'_{wet}$  and  $E''_{wet}$  curves of AA/MAA grafted PET (acid form). Symbols are the same as shown in Fig.4.

親水性の(AA/MAA)ポリマーに起因するものと考えられる。

(AA/MAA)ポリマーは、乾熱条件下ではPETよりも高い温度でしかセグメントの運動性を示さなかったが<sup>5)</sup>、水が存在する系では、疎水性のPETよりも分子鎖のセグメント運動性が高まる。その結果、グラフト重合したPET繊維においては、マトリックスを形成するPET分子鎖のセグメント運動性が増大したものと考えられる。図5から明らかなように、 $\tan \delta_{wet}$ の変化に対応して

$E'_{wet}$ 、 $E''_{wet}$ も変化する。すなわち、グラフト率の増加に伴って $E'_{wet}$ の値は低下し、 $E''_{wet}$ の極大値は顕著に現われるようになる。

以上の結果から、(AA/MAA)グラフト化PET繊維の易染性は、PETにグラフト重合された親水性の(AA/MAA)ポリマーの分子鎖セグメントの運動性が染色系において増大し、染料の拡散が促進された結果である、と推察される。一方、カチオン性染料に対する易染性には、染料の拡散性向上とともに、グラフト重合による染着座席の生成も大きく寄与していることは自明である。

#### 4. 結 語

(AA/MAA)グラフト化PET繊維は、酸型とNa塩型いずれも、分散性染料およびカチオン性染料に対する染色性を向上した。易染化は主としてグラフト率に依存し、グラフト率が約10%以上の試料では常圧沸とう水の条件下で染色が可能であった。

このようなグラフト重合による易染化は、導入された枝分子鎖の運動性が水系では高く、これがマトリックスであるPET分子鎖の運動性までも高め、染料の拡散を促進することによるものと考えられる。



## 文 献

- 1) 増子 徹; 織学誌、36, P-41 (1980)
- 2) 松崎 啓、温品譲二共訳; 「化学繊維Ⅲ」、丸善、p. 65 (1971)
- 3) 岡田紀夫、桜田一郎ら; 日本原子力研究所大阪研究所における放射線化学の基礎研究、JAERI, 5030, 60 (1975); JAERI, 5028, 52 (1973); JAERI, 5027, 42 (1971)
- 4) J. C. Bonnefis, J. R. Puig; J. Appl. Polymer Sci., 15, 553 (1971)
- 5) 大口正勝、安村友秀; 織学誌、37, T-354 (1981)
- 6) D. Coleman; J. Polymer Sci., 14, 15 (1954)
- 7) H. D. Weigmann, M. G. Scott, A. S. Ridnik, L. Rebenfeld; Text. Res. J., 46, 574 (1976)
- 8) 高岸 徹、脇田登美司、黒木宣彦; 織学誌、34, T-536 (1978)
- 9) 脇田登美司; 織学誌、37, T-181 (1981)
- 10) S. Mishra Veena, I. K. Varma, D. S. Varma; Angew. Makromol. Chem. 82, 63 (1979)

## 第6章 アクリル酸／メタクリル酸 グラフト化PET繊維の耐光性

### 1. 緒 言

ベンゾイルパーオキシド (BPO) とモノクロルベンゼン (MCB) とを含む乳化液中でアクリル酸 (AA) とメタクリル酸 (MAA) をグラフト重合して得られた親水性ポリエチレンテレフタレート (PET) 繊維は、分散性染料やカチオン性染料に染まり易くなることを前章でのべたが<sup>1, 2)</sup>、一般に、AAやMAAをグラフト重合した合成繊維の染色物は耐光性が低いと言われている<sup>2, 3)</sup>。事実、本研究で合成した (AA/MAA) 混合モノマーによるグラフト化PET繊維の染色物も、光による変退色が顕著であることが認められた。したがって、グラフト重合処理に用いる薬剤と耐光性との関係や、枝ポリマーの構造と耐光性との関係などを明らかにしておくことは、グラフト化PET繊維の耐光性の改善という観点から重要であるが、このような観点からの研究はほとんどない。

(AA/MAA) グラフト化PET繊維の変色や退色は、主として光によって生成した活性種による化学的変性であると考えられる。そこで本章では、まず初めに、グラフト化PET繊維染色物の変退色に及ぼす、重合処理薬剤の効果を調べ、さらにAAとMAA以外の極性ビニルモノマーとしてアクリロニトリル (AN)、メチルメタクリレート (MMA) およびN-ビニル-2-ピロリドン (VP) を選んでPET繊維にグラフト重合を行い、枝ポリマーの種類と耐光性および得られるグラフト化PET繊維の吸湿性と耐光性との関係について検討した。

## 2. 実 験

### 2. 1 P E T 試料

前章と同様、熱セット済みの仮撚加工糸インターロック（75デニール／36フィラメント、重量115 g/m<sup>2</sup>、東洋紡ポリエステル）を、沸とう水で1時間前処理して乾燥し、グラフト重合に供試した。

### 2. 2 試薬

ビニルモノマー（AA、MAA、AN、MMAおよびVP）は、1段階グラフト重合には工業用品をそのまま用いたが、2段階グラフト重合の場合は、窒素雰囲気下で減圧蒸留したものを用いた。乳化剤、分散性染料は工業用品を、他の試薬は、紫外線吸収スペクトル測定用に特級試薬を用いた以外、市販1級試薬をそのまま使用した。水はイオン交換水を用いた。

### 2. 3 グラフト化P E T 試料の調製

P E T 編地へのビニルモノマーのグラフト重合は、AAとMAAの場合は1段階グラフト重合<sup>4)</sup>と2段階グラフト重合<sup>5)</sup>の二つの方法で、MMAとANの場合は2段階グラフト重合で行った。AAとMAAの1段階グラフト重合は（AA／MAA；2.5／7.5、モル比）混合モノマーを含有したBPO／MCB乳化

液にP E T 繊維を浸漬加熱することにより行った。2段階グラフト重合は、予めBPO／MCB乳化液で活性化処理したP E T 繊維を、AAまたは（AA／MAA；4.5／5.5、モル比）混合モノマーの水溶液あるいはMMA、ANの乳化液に浸漬し、加熱処理することにより行った。

VPのグラフト重合は西村らの方法<sup>6)</sup>に準拠した。すなわち、P E T 繊維をラウリルアミンの乳化液で加熱処理した後、過酸化水素を含むVP水溶液に浸漬して窒素雰囲気下、加熱処理して重合した。

グラフト重合が終わった試料は、それぞれのホモポリマーの溶剤を用いて抽出処理を行った<sup>5)</sup>。重合前のP E T 試料に対するグラフト化試料の重量増加率、すなわち見掛けのグラフト率を単にグラフト率として表示した。

### 2. 4 M C B 含有量の測定

100 mgのグラフト化P E T 繊維を2 mlのメタノールに封入し、250℃で8時間加熱してメタノール分解した後、5  $\mu$  lまたは0.5  $\mu$  lのn-ヘキシルアルコールを標準物質として添加し、ガスクロマト法を用いて、MCB含有量を定量した。ガスクロマト法の測定条件は下記の通りである。

機器：島津GC-7A（（株）島津製作所製）。カラム：PEG-HT（ガスクロ工業（株）製の充填剤）、3 mm  $\phi$ 、1.5 m。キャリアー：He、40 ml/min（240℃）。測定温度：70～240℃、6℃/分の定速昇温。検出：FID。



## 2. 5 グラフト化PET試料の染色とアルカリ金属塩化処理

染色はC. I. Disperse Blue 56 (1%owf)を用いて行った。グラフト化PET繊維は、グラフト率が増加すると染まり易くなるが<sup>1)</sup>、染料の拡散状態の相違が耐光性の差に反映することを避けるため、染色条件としては一律に130℃、60分という高温高压染色条件を採用した。染色浴のpHは酢酸を用いて5.0に調整し、浴比は1:100と一定にした。この染色条件下では、染料が繊維中心部まで浸透していることが顕微鏡観察で確認された。

AAおよびMAAグラフト化PET繊維を酸型のままで試料とした場合は、抽出または染色後、0.5g/lの炭酸ナトリウム、2g/lのノイゲンHC（非イオン界面活性剤）を含有した水溶液（浴比1:100）を用いて、80℃、30分間洗浄処理した後、0.1Nの塩酸で30分間洗浄し、水洗した。Na塩型への変換は、抽出または染色後、2g/lの炭酸ナトリウムと2g/lのノイゲンHCを含む水溶液（浴比1対100）で80℃、30分間洗浄処理し、水洗した<sup>4)</sup>。CaおよびMnなどの多価金属塩化は、上記のNa塩化処理のあと、それぞれの金属イオンの酢酸塩（含水塩）2g/lを含む水溶液（浴比1対100）に浸漬し、80℃、30分間処理して行った。

AA、MAA以外のモノマーをグラフト重合した試料の染色物は、0.5g/lの炭酸ナトリウムと2g/lのノイゲンHCを含む水溶液（浴比1対100）で80℃、30分間洗浄後、水洗し、試料とした。

## 2. 6 吸湿率の測定

第1章に記述した通りである。

## 2. 7 耐光性試験

試料の変退色は、カーボンアーク灯を光源とするFade-Ometer CF-20（（株）島津製作所製）を用い、63℃で40時間、試料に光照射を行った後、色差計101・D（日本電色工業（株）製）を用いて測定し、次式から色差 $\Delta E$ を求め、光による変退色の尺度とした。

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

ここで $\Delta L$ 、 $\Delta a$ 、 $\Delta b$ は、それぞれ同一試料における光照射前後のL、a、b値の差である。なお、L、aおよびb値はそれぞれ試料の明度、赤から緑の色調および黄から青の色調を表す指標である。

染色物の変退色性は、標準染色布の変退色性（ブルースケール）と対比し、目視判定によって試料の日光堅ろう度を評価した。

また、20から100時間光照射した染色編地に対して、JIS L1080 B法記載の定速伸長形法により破裂強さを測定し、布帛強度への光照射の影響を調べた。



## 2. 8 紫外吸収スペクトルの測定

紫外吸収スペクトルは、日立Spectrophotometer 150-20（（株）日立製作所製）を用いて測定した。グラフト重合によって生成するAA、MMA、ANおよびVPホモポリマーのモデル化合物として、それぞれプロピオン酸、メチルプロピオネート、プロピオニトリルおよびN-メチル-2-ピロリドンを選び、0.01mol/lの水溶液を紫外吸収スペクトルの測定試料とした。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 重合処理剤の耐光性への影響

グラフト重合に用いたビニルモノマー以外の試薬の中に、PET繊維中に残存すれば耐光性に影響を及ぼすと考えられる試薬として、非イオン系の乳化剤、重合開始剤BPOおよびPETの膨潤剤MCBが考えられる。

耐光性の低いオキシエチレン鎖をもつ非イオン系乳化剤がグラフト化PET繊維中に残存すれば、耐光性低下を誘起するはずである。しかし（AA/MMA）混合モノマーを、1段および2段階グラフト重合でそれぞれ約7%グラフト重合したPET繊維を、ホモポリマー抽出処理後にトリフルオロ酢酸溶液にしてプロトンNMRで分析した結果、オキシエチレン鎖の残存は認められなかった。すなわち、本研究で採用した抽出条件で、乳化剤は完全に除去されていることが確認

された。

次に、開始剤として用いたBPOであるが、繊維中に残存すれば、光や熱で誘起されたラジカルにより、グラフト化PET繊維や染料の化学的劣化が起こると考えられる。しかし、第1章で記述したように、BPO乳化液を90℃、60分間熱処理したとき、系に残存するBPOは初めの20%程度まで減少している<sup>5)</sup>という事実から推測して、グラフト重合、抽出処理、染色という一連の熱処理を経たグラフト化PET繊維中に、BPOやその分解に由来するパーオキシサイドが活性を持った状態で残存することは考え難い。

一方、PETの膨潤剤であるMCBは、繊維中に残存する可能性が高い。そこで、グラフト重合の各段階で採取した未染色試料の中に含まれるMCB残存量を分析すると共に、各試料の光による変退色を検討した。AAおよびMAAを1段と2段階法でグラフト重合した後、水洗しただけのPET編地（試料A）、グラフト重合後に沸とう水で2.5時間抽出処理したもの（試料B）、さらに、その後染色条件と同じ熱水処理を施したもの（試料C）を試料とした。それぞれメタノールで分解し、MCBの残存量をガスクロマト法で測定した。ガスクロマトグラムの1例を図1に、MCB残存量を表1に示す。また、同じ試料をFade-Ometerで40時間照射したときの照射前後の色差 $\Delta E$ を測定した。表1にその結果も同時に示してある。

MCB残存量は、1段階グラフト重合の場合、試料Aで3.5wt%という高い値が検出された。この値は、トリクロルベンゼンなどでキャリアー染色されたPETについて報告されているキャリアー残量とほぼ同程度である<sup>7)</sup>。しかし、抽出処理を施した試料BとCでは検出されなかった。また、試料の光変退色もグラフト重合直後の試料Aに顕著であり、高い色差を示すが、沸とう水抽出とその後



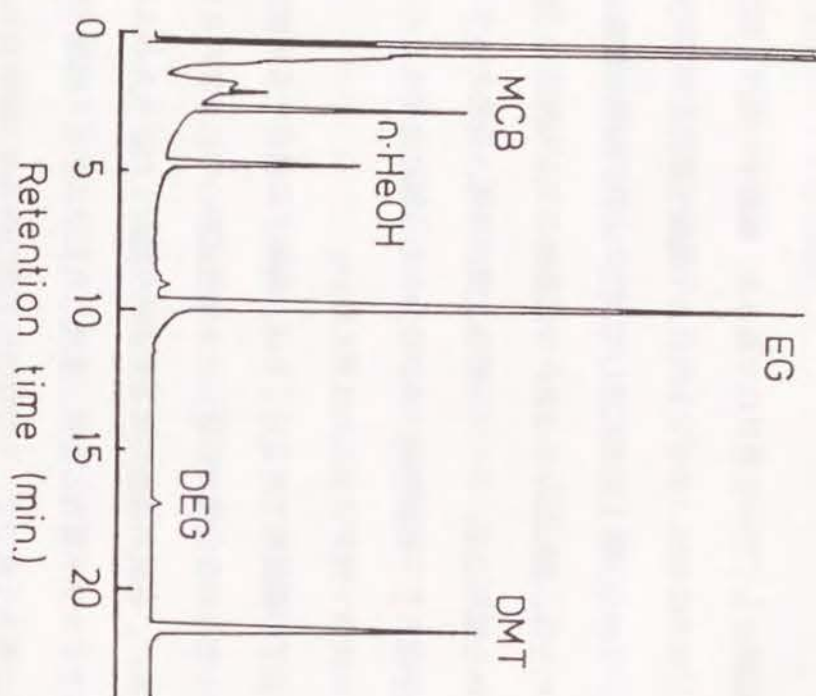


Fig. 1 Gas chromatogram of decomposition products of acrylic acid (AA)/methacrylic acid (MAA) grafted PET. Grafted PET was decomposed with methanol at 250°C for 8 hrs. MCB: monochlorobenzene, n-HeOH: n-hexyl alcohol (added to the decomposed solution as a standard), EG: ethylene glycol, DEG: diethylene glycol, DMT: dimethyl terephthalate.

の熱水処理を施した試料BとCではいずれも変退色は相対的に小さく、色差も低い値である。

一方、2段階グラフト重合では、重合操作にMCBの抽出に相当する操作が含

Table 1 Effect of remaining monochlorobenzene on discoloration of grafted PET after UV-irradiation<sup>a)</sup>.

Method of grafting	Grafting		Evaluation					
			After grafting		After extraction (boiling)		After hot water treatment (130°C)	
	Monomer	Grafting (%)	MCB (ppm)	$\Delta E$	MCB (ppm)	$\Delta E$	MCB (ppm)	$\Delta E$
1-step	AA/MAA (2.5/7.5)	12.4	35,200	11.9	not detected (below 200 ppm)	4.1	not detected	3.9
2-step	AA/MAA (4.5/5.5)	16.0	250	4.9	not detected	3.1	not detected	4.2

a) Grafting: (1-step method) PET interlock was treated at 105°C for 60min. with the emulsion consisting of monomer/benzoyl peroxide (BPO)/monochlorobenzene (MCB)/emulsifier/water. (2-step method) PET was pretreated at 80°C for 30min. with the emulsion consisting of BPO/MCB/emulsifier/water and treated at 100°C for 60min. with the aq. solution of monomer.

Process of treatment: grafting → extraction (boiling water, 2.5hr.) → hot water treatment as a model of dyeing (130°C, 60min.).

Analysis and evaluation: MCB was analyzed by gas chromatography. Discoloration was evaluated with color difference  $\Delta E$  after the UV-irradiation by Fade-Ometer at 63°C for 40hr.

まれているため、MCB残存量は重合直後の試料Aでも低い値を示す。また、抽出処理試料では検出されない。変退色は3つの試料いずれも少なく、1段階グラフト重合の場合とほぼ同じ値である。

上記の結果は、残存MCB量が多いほどグラフト化PET繊維の光による変退色が大きいことを示しており、キャリアー染色を行ったPETの耐光性について知られている現象と共通する<sup>8)</sup>。しかし、グラフト重合による残存MCB量は、抽出処理を行うと検出されない程度に減少する。したがって、抽出または染色した試料の場合、耐光性に及ぼす残存MCBの影響は無視できることがわかった。

### 3. 2 (AA/MAA) グラフト化PET繊維の耐光性

表2に、AAあるいは(AA/MAA)混合モノマーを1段または2段階グラフト重合して得た、酸型およびNa塩型の未染色グラフト化PET試料に対する耐光性試験結果を示す。各試料のグラフト率と、染色試料の吸湿率および光照射による変退色も示してある。

未染色試料の光照射前後の色差から、AA、MAAをグラフト重合したPET繊維の変退色は、未処理PETに比べて強いことがわかる。また、この変退色はグラフト率が高いほど強くなり、同じグラフト率では酸型よりもNa塩型の方が大きくなる。しかし、変退色挙動に関して1段と2段階グラフト重合法による差は認められず、AA単独と(AA/MAA)混合モノマーをグラフト重合した試料間の差異も認められない。

染色試料に関しては、色差と共に目視判定による日光堅ろう度についての評価結果も示してある。染色試料の方が未染色試料よりも光照射前後の色差が大きい

Table 2 Light fastness of undyed and dyed AA, MAA grafted PET.

Form of grafted polymer	Monomer	Grafting <sup>a)</sup> (%)	Moisture regain of dyed sample (%)	Light fastness after UV-irradiation		
				Undyed sample		Dyed sample
				$\Delta E$	$\Delta E$	
(PET)	-----	0	0.45	1.0	2.8	5
Acid	AA/MAA (2.5/7.5)	3.5	0.70	1.9	12.0	3-4
		7.0	1.01	2.3	13.6	3
		12.4	2.00	3.9	15.7	2-3
	AA/MAA (4.5/5.5)	15.2	2.61	4.7	16.8	2-3
		20.1	3.35	5.2	17.7	2
		☆7.2	1.10	2.7	14.0	3
Na-salt	AA	☆16.0	2.75	4.2	18.2	2-3
		5.4	1.93	3.5	15.8	2-3
		☆8.1	3.14	5.0	18.2	2
	AA/MAA (2.5/7.5)	☆10.3	4.11	5.9	19.0	1-2
		3.5	2.30	3.4	15.5	2-3
		7.0	5.10	4.3	16.5	2-3
	AA/MAA (4.5/5.5)	12.4	6.80	6.2	21.4	1-2
		15.2	11.89	7.4	21.8	1-2
		20.1	2.66	11.0	22.0	1
		☆7.2	7.42	4.7	17.0	2
		☆16.0		8.0	23.1	1-2

Dyeing: Resoline Blue FBL, 1%<sub>owf</sub>, liq. ratio 1:100, 130°C, 60min.

UV-irradiation: Fade-O-meter, 63°C, 40hr.

a) Star mark: 2-step grafting, No mark: 1-step grafting.

b) Under line means that light fastness is closer to the under lined grade.



が、グラフト化による変退色挙動に関しては、両者に差異は認められない。このことはグラフト化PET繊維の光による変性は、染色物で評価してもよいことを示す。したがって、以後の耐光性評価は染色物で行った。

表2に示したグラフト化PET繊維の吸湿率と、染色試料の色差および日光堅ろう度との関係をプロットすると、図2になる。色差と日光堅ろう度はそれぞれ吸湿率と逆の関係になること、また、グラフト化PET繊維およびその染色物の吸湿性が耐光性の支配的要因であることを示している。このようなグラフト化によるPET繊維の耐光性低下の原因として以下の3つが考えられる。

- 1) グラフト重合で導入されたモノマー官能基の影響。
- 2) 吸湿水分の影響。
- 3) グラフト重合に伴う染料染着の場の変化。

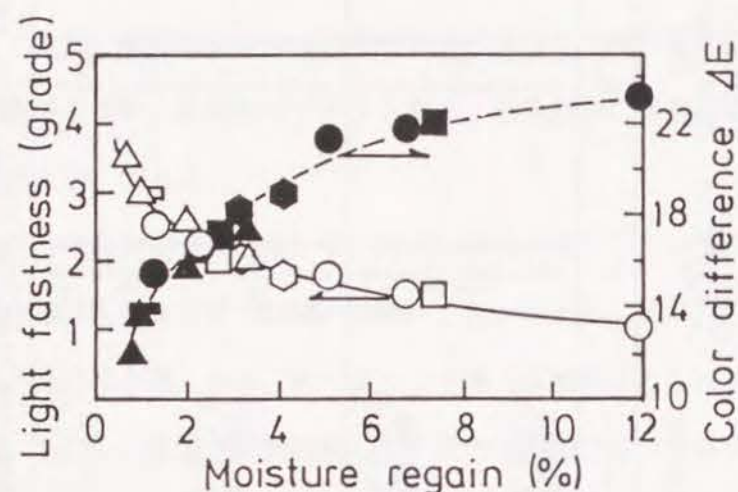


Fig.2 Relation between moisture regain and light fastness of dyed AA, MAA grafted PET.  
Dyeing and UV-irradiation were carried out as shown in Table 2.

これらについて、さらに詳しく検討した。

### 3.3 MMA、ANおよびVPグラフト化PET繊維の耐光性

PET繊維に導入されたモノマー官能基が、耐光性に及ぼす影響を検討するため、カルボキシル基を有していないビニルモノマーとして、MMA、ANおよびVPを選び、PET繊維へのグラフト重合を行って、それらの染色試料の耐光性を評価した。試料の吸湿率と共に、結果を表3に示す。

Table 3 Light fastness of dyed PET grafted with methyl methacrylate (MMA), acrylonitrile (AN) and N-vinyl-2-pyrrolidone (VP).

Monomer	Grafting (%)	Moisture regain (%)	Light fastness of dyed sample after UV-irradiation	
			$\Delta E$	Light fastness (grade)
MMA	6.5	0.45	2.9	5
	11.7	0.46	2.7	5
	15.8	0.45	3.8	5
	17.7	0.48	3.2	5
AN	4.8	0.47	2.6	5
	15.9	0.48	2.8	5
	21.9	0.47	1.4	5
VP	3.0	0.91	6.4	4-5
	4.5	1.31	8.9	4
	6.4	1.73	10.0	3-4
	8.2	1.9	11.3	3-4
	12.4	2.51	13.2	3

MMAとANをグラフト重合した試料では、グラフト率20%程度までは照射による変退色は少なく、日光堅ろう度は未処理PETの染色試料と変わらないことがわかった。これらのモノマーに共通する点は、グラフト重合してもPET

繊維の吸湿率は向上しないということである。これに対し、吸湿性を向上さすVPグラフト化PET繊維は、グラフト率の増加とともに吸湿率が増大して光による変退色も強くなり、耐光性は導入される官能基の種類によるものではなく、単に試料の吸湿性によることを示唆する。

なお、グラフト重合は主としてPET繊維の非晶部で進行し、染料の染着も枝ポリマーを含む試料の非晶部で起こるとすれば、グラフト率は染着場の変化に対応するといえる。MMAとANグラフト化PET繊維の耐光性は、未処理PET繊維とほぼ同じであったことから、グラフト重合による染着場の構造変化そのものは、グラフト化PET繊維の耐光性に影響を及ぼさないと考えられる。

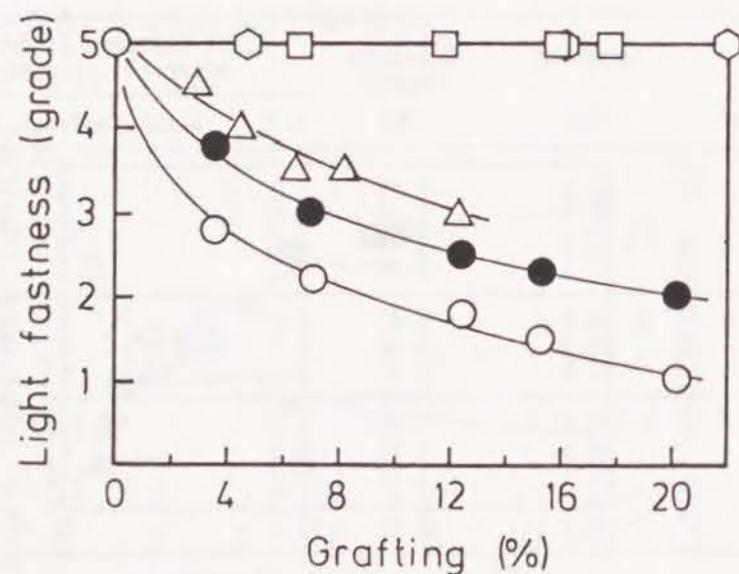


Fig. 3 Relation between percent grafting and light fastness of dyed grafted PET.

○ : AA/MAA (2.5/7.5) Na-salt form,  
 ● : AA/MAA (2.5/7.5) acid form,  
 □ : MMA, ◻ : AN, △ : VP

### 3. 4 グラフト化PET繊維の光吸収性と耐光性

図3に、各種グラフト化PET繊維染色物の日光堅ろう度の違いをグラフト率との関係で示してある。この相違は枝ポリマーの光化学的性質の差、特に紫外線吸収エネルギーの違いによることも考えられるので、試料の紫外吸収スペクトルを比較してみる必要がある。しかし、グラフト化PET繊維に共通の溶媒は見当たらない。そこで、それぞれのモデル化合物について、その紫外吸収スペクトルを測定した結果、図4に示したように、モデル化合物はいずれも270nm以上

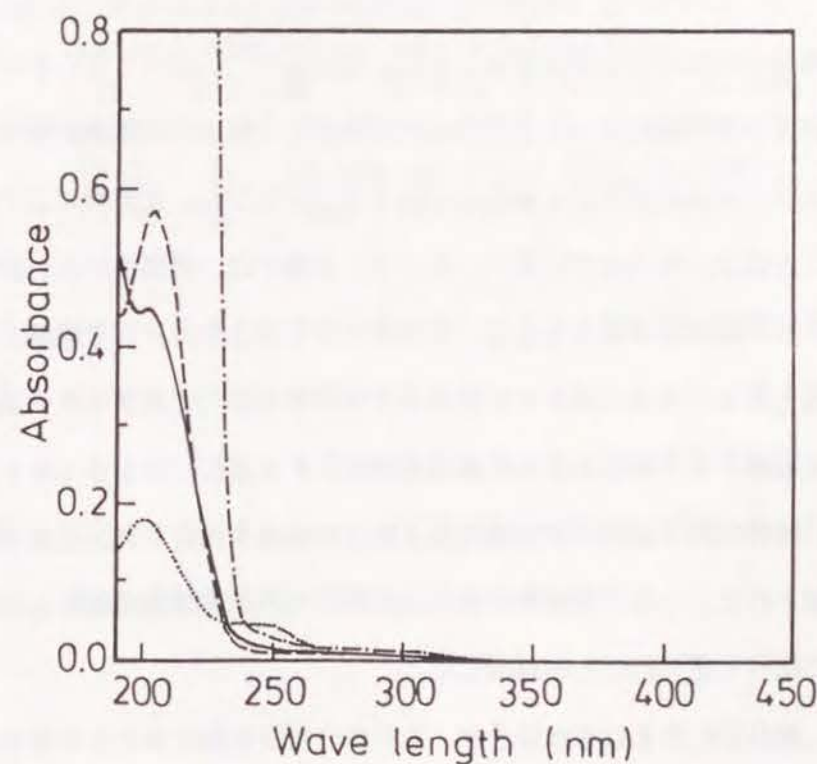


Fig. 4 Absorption spectra of low-mass model compounds.

— : propionic acid, ---- : methyl propionate, ..... : propionitrile, -.-.- : N-methyl-2-pyrrolidone



の紫外線領域に実質的な吸収帯を有していないことがわかった。

一方、耐光性試験に用いた Fade-Ometer に使用されているカーボンアーク灯光のエネルギーは、波長 350~430 nm に集中し、波長 270 nm 以下の光はカットされている<sup>9)</sup>。したがって、図 3 の変退色は、枝ポリマーの有するカルボニル系の官能基やニトリル基に固有の吸光性に結び付けられるものではないと結論される。

### 3. 5 耐光性に及ぼす水分子の効果

水が高分子の光劣化を助長することは、松田ら<sup>10)</sup> によって明らかにされており、水がプロトン酸になって高分子の光劣化反応を促進する機構が提唱されている。例えば、AA をグラフト重合したポリプロピレンは、光照射により強度が低下することはよく知られている<sup>3)</sup>。そこで、本節では、吸湿性の低い試料として未処理 PET 繊維と MMA を 11.7% グラフト重合した PET 繊維、吸湿性の高い試料として (AA/MMA) 混合モノマーを 12.4% グラフト重合した酸型と Na 塩型 PET 繊維の各染色編地を選び、Fade-Ometer を用いて照射し、照射時間と編地の破裂強度低下度との関係を検討した。結果を図 5 に示す。予期されたように、吸湿性の高い試料は、光照射後の強度低下は吸湿性の低い試料に比べて著しいことが判明した。

また、高分子に含まれる水分子が、染料の分解を促進することも報告されている<sup>11)</sup>。したがって、上記の結果と考え合わせると、グラフト化 PET 繊維の変退色も、吸湿水分子によるグラフト化 PET 繊維と染料の光劣化によって生じたものと推察される。

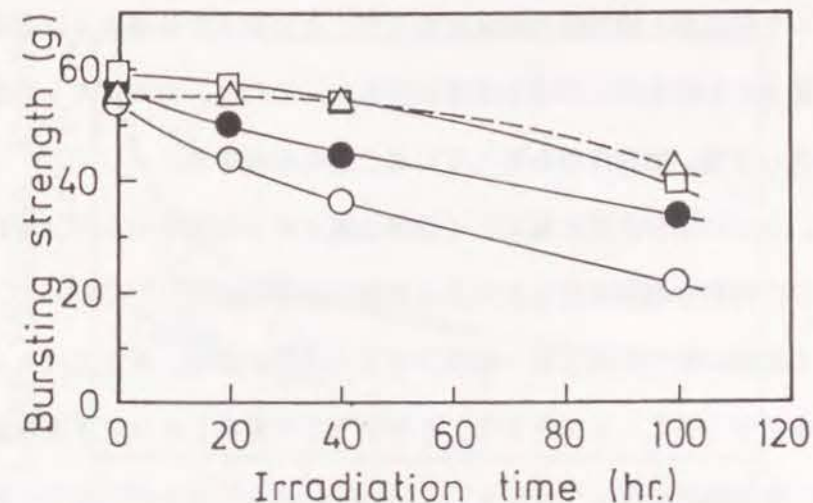


Fig.5 Bursting strength of dyed grafted PET interlocks after UV-irradiation.

△ : PET, ● : AA/MMA (2.5/7.5) 12.4% grafted PET (acid form), ○ : AA/MMA (2.5/7.5) 12.4% grafted PET (Na-salt form), □ : MMA 11.7% grafted PET

上記の AA グラフト化ポリプロピレンにおいては、光照射後の強度低下の原因として、カルボニル基の光励起効果が考えられている<sup>3)</sup>。しかし、図 4 の紫外吸収スペクトル、および、図 3 と 5 で示した MMA グラフト化 PET 繊維の光に対する安定性を勘案すると、グラフト化 PET 繊維と染色物の変退色や劣化に及ぼすカルボニル基の光励起効果は、非常に小さいと考えられる。

### 3. 6 カルボキシル基の作用

(AA/MMA) 混合モノマーおよび VP モノマーをグラフト重合した PET 染色物の、吸湿率と日光堅ろう度との関係をまとめて図 6 に示す。枝ポリマーの

違いによって吸湿率と耐光性の関係が異なり、カルボキシル基およびそのNa塩はアミド基よりも耐光性を下げる効果大きい。これは、カルボキシル基が光化学反応に対して強い触媒作用を有していることを示唆する。

さらに、カルボキシル基に塩として遷移金属イオンが存在すれば、それぞれの金属イオンに特有な増感作用などによる光酸化促進機能<sup>12-15)</sup>によって、グラフト化PET繊維の耐光性はより一層低下する可能性がある。そこで(AA/MAA)混合モノマーを7.0%と12.4%グラフト重合したPET染色編地を試料に選び、その酸型とNa<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>およびCo<sup>2+</sup>イオンの金属塩型について、耐光性の評価をした。Fe塩とCo塩はそれぞれのイオンの色によって染料の青から青緑色、青紫色に色調が変わったが、そのまま実験に供した。各試料の吸湿率と日光堅ろう度の関係を図7に示す。

金属塩の種類によって、耐光性は変化することを見いだした。同一の吸湿率で

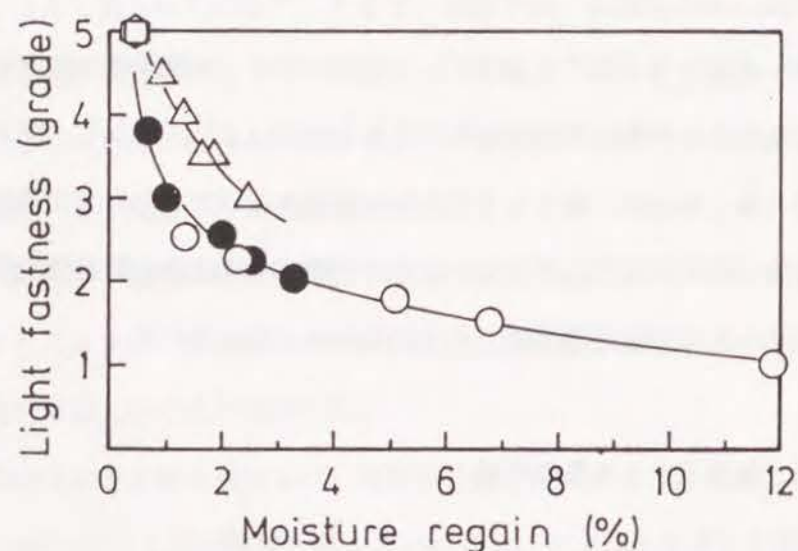


Fig.6 Relation between moisture regain and light fastness of dyed grafted PET. Symbols are the same as shown in Fig.3.

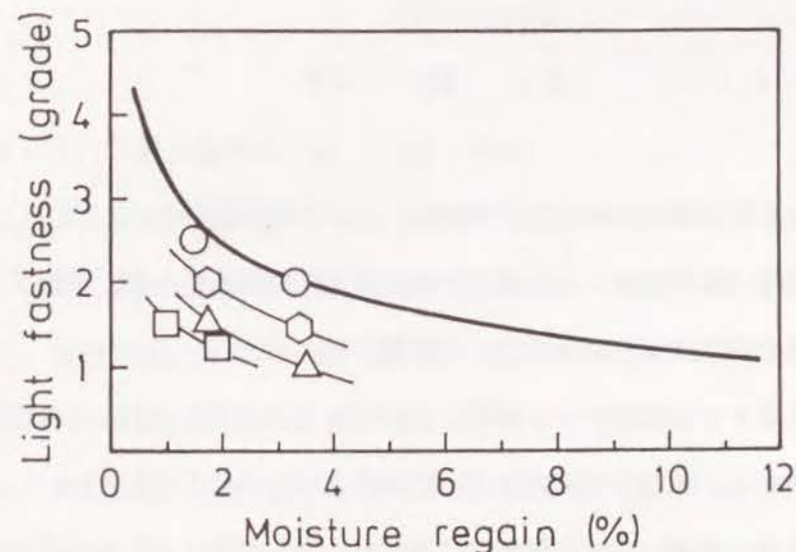


Fig.7 Effect of salt-form on light fastness of dyed AA/MAA (2.5/7.5) grafted PET. Bold line is that of Na-salt form and acid form of AA/MAA grafted PET.   
○ : Ca-salt, △ : Mn-salt, □ : Fe-salt,   
◇ : Co-salt.

比較してみると、Ca塩はNa塩型とほぼ同程度の耐光性を示すが、Mn、FeおよびCo塩では耐光性が低下する。これはMn<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Co<sup>2+</sup>イオンによる劣化促進作用<sup>14)</sup>によるものと思われる。Co<sup>2+</sup>イオンによる耐光性低下の程度はMn<sup>2+</sup>およびFe<sup>3+</sup>イオンに比べて小さかったが、Co<sup>2+</sup>イオンの場合は紫色に呈色するため、光照射後の変退色性が過小評価された可能性がある。

以上の結果から、(AA/MAA)グラフト化PET繊維の耐光性は、染色仕上げ行程でどのような金属塩になるかによって異なることが判明した。



#### 4. 結 語

グラフト化PET繊維の耐光性を検討し、以下の知見を得た。

(i) PETの膨潤剤MCBが残存すると耐光性は低下するが、精製グラフト重合物中の残存量は微量で、耐光性への影響はほとんどない。

(ii) 導入された枝ポリマーの種類によって耐光性は異なるが、これは吸湿性の違いに起因する。吸湿率が高いほど、変退色と強度の低下は大きい。

(iii) 親水基の種類によって耐光性は異なり、アミド基よりもカルボキシル基の方が耐光性をより低下さす。カルボキシル基の場合は酸型と塩型で異なり、塩型でもNaやCa塩型に比べて遷移金属イオンである $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Co^{2+}$ イオンの塩型は耐光性低下の度合いが大きい。

#### 文 献

- 1) 大口正勝; 織学誌、40, T-147 (1984)
- 2) 岡田紀夫、嶋野泰尚、梶 加奈子、桜田一郎; 日本原子力研究所大阪研究所における放射線化学の基礎研究、JAERI、5030, 60 (1975)
- 3) 池田徹雄、濱中箕喜子、辻 和一郎、池田洋子; 織学誌、29, T-186 (1973)
- 4) 大口正勝、安村友秀; 織学誌、37, T-354 (1981)
- 5) 大口正勝、井桁規矩二、安村友秀; 織学誌、35, T-28 (1979)
- 6) 西村 寧、葛木英司(東洋紡); 特公昭 48-17745
- 7) 黒木宣彦; 「染色理論化学」、槇書店、p. 512 (1969)
- 8) 根本嘉郎、境 久義、勝又 秀; 「キャリアー染色の理論と実際」、繊維維研究社、p. 69 (1971)
- 9) 高分子学会編; 「高分子材料試験法・I」、共立、p. 297 (1958); 東洋理化工業カタログ; 「耐光性試験機」
- 10) 松田種光、栗原福次; 高化、22, 429 (1965)
- 11) K. McLaren; J. Soc. Dyers & Colourists, 78, 34 (1962); G. H. Giles, R. S. Scinclair; J. Soc. Dyers & Colourists, 88, 109 (1972); E. McAlpine, R. S. Scinclair; Text. Res. J., 47, 285 (1977) など
- 12) O. Cicchetti; Adv. Polymer., 7, 70 (1970)
- 13) R. G. Engel; J. Appl. Polymer Sci., 10, 282 (1966)
- 14) 大沢善次郎、芝宮鉄昭、松崎 啓; 工化、71, 552 (1968)
- 15) 井本 稔; 「有機電子論・II」、共立、p. 226 (1966)

## 第 2 編 の ま と め

第2編では、(AA/MAA)グラフト化PET繊維を衣料に用いる場合を想定し、これに必要な繊維の実用的諸特性として、吸湿性と耐洗濯性、力学特性と抗ピル性、熱的性質と防融性、並びに染色性と耐光性などを明らかにした。代表的な結果を列挙すると、(i)親水性を高めるためのアルカリ処理は、グラフト化PET繊維の強度低下をもたらすが、布帛に抗ピル性を発現させる。(ii)グラフト化PET繊維には防融性が付与される。(iii)グラフト化PET繊維は、分散性染料だけでなくカチオン性染料にも易染性となり、未処理PET繊維に対して行われる高温高压染色に対し、常圧沸とう水の条件下で染色が可能となる。しかし、(iv)染色物の耐光性は吸湿性が高いものほど低下し、本研究で合成したグラフト化PET繊維を衣料材料として用いる場合の障害になることが判明した。

衣料として実用に耐える染色物の耐光性は、一般に日光堅牢度で4級以上とされている。(AA/MAA)グラフト化PET繊維もこの水準に達成させることが、本グラフト化PET繊維実用化のための重要な課題の一つである。

## 第 3 編

### アクリル酸／メタクリル酸 グラフト化

#### PET布帛の親水性と着用感



## 第7章 アクリル酸／メタクリル酸 グラフト化PET布帛の水分移動特性

### 1. 緒 言

序論で述べた如く、衣服の着用感は繊維素材の親水性と密接に関係する<sup>1-9)</sup>。衣服材料の構造要素を同じとすれば、一般には親水性の高い繊維ほど快適な着用感を与えられている。この場合の親水性とは、発汗に基づく水分の移動特性であり、衣服着用時の快適性を考える時、繊維素材の吸湿と放湿を経時的に把握しておくことが、非常に重要である<sup>10, 11)</sup>。

ポリエチレンテレフタレート(PET)のような疎水性の合成繊維を、グラフト重合によって親水化した報告は少なくないが、多くの場合、平衡状態での親水特性が示されているに過ぎず、経時的な水分移動特性を扱った報告はほとんどない。加うるに、本研究で対象とする親水性グラフト化PET繊維は、代表的な親水性繊維である木綿とは異なり、分子レベルで比べても疎水性と親水性セグメントが不均一になった分子構造を、また、マクロ的にみても、疎水性と親水性のドメインからなるモザイク構造をとっている<sup>12, 13)</sup>。したがって、木綿繊維の水分移動特性と比べることは、本研究で合成したアクリル酸(AA)／メタクリル酸(MAA)混合モノマーをグラフト重合した親水性PET繊維の実用化にとって有用な情報となる。

本章では、既述の1段階グラフト重合<sup>12, 14)</sup>で合成した(AA／MAA)グラフト化PET繊維の水分移動特性を明らかにするために、吸湿と放湿の経時的変

化を検討し、木綿または木綿を混合したPET繊維および後加工法によって繊維表面だけを親水化したPET繊維との比較を行った。

なお、材料の親水性を示す表現に吸水性と吸湿性があるが、両者は本質的には同義語で、材料が示す水分子との相互作用の相対的な度合いを示す術語である。しかし、本章では特に、材料への気体状態の水分子の吸着実験に関しては、“吸湿”という表現を、液体状態の水を用いて行った吸着実験に関しては、“吸水”という表現を用いて区別した。これは、類似な実験方法および結果の説明に、混合が生じないようにしたかったがためである。

また、織物や編物の場合、繊維材料それ自身が吸着した水に加えて、毛細管現象などにより繊維集合体の繊維間隙に吸収される水（遊離水）が存在する。したがって、織物や編物などに実際に吸収された水には、繊維材料自身の吸着水と後者の繊維間隙水とが存在することになる。本論文では、後者の繊維間に存在する間隙水を便宜上単に“間隙水”と呼ぶことにすると、

$$\text{布帛吸水量} = \text{繊維吸水量} + \text{間隙水量} \quad (1)$$

となる。

## 2. 実 験

### 2. 1 試料

熱セット済みのPET仮燃加工糸インターロック（75デニール／36フィラメント、東洋紡ポリエステル）と、これに（AA／MAA；2.5／7.5、モル比）混合モノマーを1段階グラフト重合してNa塩化したグラフト化PET繊維

を試料とした。グラフト率は9.2％と14.8％のものを供試した。

比較試料として、上記のPETインターロックにポリエステル／ポリオキシエチレンブロック共重合型親水化剤を、固形分として0.7wt％付与して熱固着した表面親水化PET（SR-PET）、樹脂加工などによる仕上げ加工をしてない木綿平編、およびPETステープルと木綿の混紡糸（E／C混；65／35重量比）の平編とを選んだ。表1に、各試料の厚み、重量（目付け）、20℃における65％RHと98％RHでの平衡吸湿率およびJIS L1080による水滴吸収速度（ウィッキング性）を示す。

SR-PETは繊維表面だけが親水化されたもので、水滴吸収速度は速いが、

Table 1 Evaluated samples.

No.	Material	Fabric	Thickness (mm)	Weight (g/m <sup>2</sup> )	Moisture regain at 20°C (%)		Wicking (sec.)
					65%RH	98%RH	
1	PET	interlock	0.96	210	0.45	0.72	180<
2	AA/MAA 9.2% grafted PET (Na-salt form)	interlock	1.15	265	3.35	7.83	1>
3	AA/MAA 14.8 % grafted PET (Na-salt form)	interlock	1.17	283	6.98	17.70	1>
4	SR-PET (modified PET treated with hydro- philic agent)	interlock	0.90	213	0.58	0.96	1>
5	PET/Cotton (65/35 by wt.)	plain kint	0.60	116	2.70	8.64	1
6	Cotton	plain kint	0.58	123	7.75	24.00	1



吸湿性は未処理PETとほとんど同じである。なお、試料の厚みは圧縮弾性試験機により、試料に  $1\text{ g/cm}^2$  の荷重をかけて測定した。

## 2. 2 吸水性試験

Laroseら<sup>15)</sup>の布帛用吸水測定装置を参考にして、図1に示すラローズ法吸水測定装置を試作した<sup>16)</sup>。この装置は、フィルター粗度3Gのガラスフィルター面に、 $17\text{ g/cm}^2$ の荷重を受けて密着している直径6cmの試料布帛が、5cmのネガティブヘッドを介して吸い上げる水の量を経時的に測定する。この測定法は、発汗した肌から衣料繊維への、液状汗の移動をモデル的に評価するものである。

## 2. 3 放水性試験

既知重量の正方形ガラス板 ( $8\text{ cm} \times 8\text{ cm}$ ) を水平に維持し、この上にマイクロシリンジによって、1滴が  $40\text{ }\mu\text{l}$  の水滴13滴を格子状に均一に分布させてのせた。秤量して水の重さを求め、直ちに既知重量の  $8\text{ cm} \times 8\text{ cm}$  の試料布帛を、水滴ののったガラス面に密着させてのせた後、試料布帛と水を含むガラス板の全重量を経時的に秤量した。この測定から、所定時間における残存水分の重量割合(保持率)を求めることができる。換言すれば、ガラス板上の水が試料に吸水されて拡散し、布帛の空気面から放出される水分量が求まる。この測定は、衣料材料に吸収された液状の汗が、蒸発によって放出される挙動をモデル的に調べる1つの方法である。なお、測定雰囲気は  $20^\circ\text{C}$ 、 $65\%\text{RH}$  とし、測定試料は

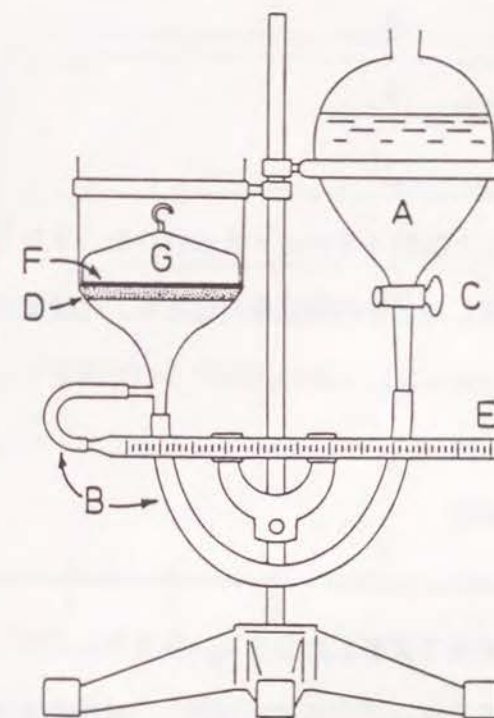


Fig.1 Water absorbing apparatus (the Larose method)<sup>16)</sup>

After supplying water from tank (A) to measuring part through flexible tube (B), cock (C) is closed. Excess water on the surface of glass filter (D) is absorbed and wiped out with filter paper, and water level of measuring tube (E) which is held 5cm below D is adjusted at zero point. Sample cloth (F;  $\Phi$  6cm) is put on the glass filter ( $\Phi$  6.3cm) and brass weight (G; 485g,  $\Phi$  6cm) is put quickly on the sample cloth. Then the amount of absorbed water measured by E as a function of time.

予めこの雰囲気中に調湿した。

#### 2. 4 吸湿率の測定

50℃で減圧乾燥した試料(8cm×8cm)を、20℃、65%RHの雰囲気(恒湿恒温室)に放置したときの吸湿量の変化を、比接触ストレインゲージの力計を用いて経時的に測定した。3枚の試料について測定し、平均値をとった。

#### 2. 5 放湿性の測定

硝酸鉛の飽和塩水溶液で調整した20℃、98%RHのデシケーター中で調湿した試料を、20℃、65%RHの雰囲気に放置し、経時的重量変化を測定した。吸湿率の測定と同様に、3試料について行った。

### 3. 結果と考察

#### 3. 1 吸水速度と吸水量の比較

液状の汗が存在する肌に接触している衣服材料を想定し、その吸水性を評価する方法としてラローズ法を選び吸水性測定を行った。未処理PET試料、(AA/MAA)グラフト化PETのNa塩型試料(グラフト率9.2%)、SR-PET試料、E/C混平編および木綿平編についての測定結果を図2に示す。

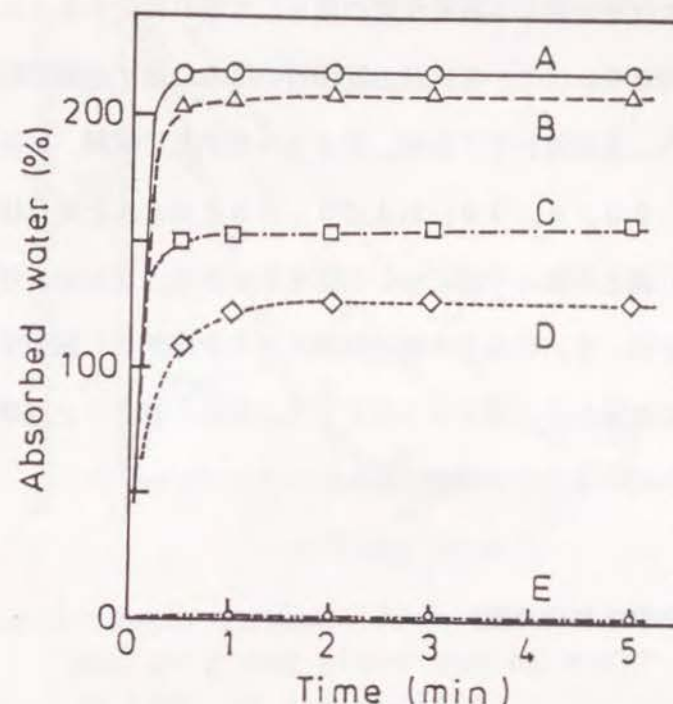


Fig.2 Water absorbing behavior measured by the Larose method.

A: 9.2% grafted PET, B: SR-PET,  
C: PET/Cotton, D: Cotton, E: PET

未処理のPET試料は時間が経過してもほとんど吸水しないのに対し、他の試料は、いずれも1分間以内に自重以上の水を吸収し高い吸水性を示している。特に、(AA/MAA)グラフト化PETのNa塩型試料とSR-PET試料の平衡吸水量は非常に高い。しかし、木綿およびE/C混の平編は比較的低い値を示す。吸水性測定前の試料厚みと比重から計算される気孔率<sup>17, 18)</sup>はいずれの試料もほぼ同じで、82~87%の範囲にあり、平衡吸水量との相関性は認められない。

荷重状態で吸水した時の糸または試料の組織変化と、それに伴う空隙の変化が



生じ、生成空隙の素材間の差が平衡吸水量の差として現れたとも考えらる。そこで  $17\text{ g/cm}$  の荷重をかけて、各試料の乾燥時の厚みに対する湿潤時の厚みの比を測定したところ、未処理PET試料、グラフト化PET試料、SR-PET試料はそれぞれ1.00、0.99、および0.99とほとんど変化は認められなかったが、E/C混と木綿の平編についてはそれぞれ0.94および0.89となり、荷重状態では、E/C混と木綿は湿潤により空隙が少し減少することがわかった。これらの結果から、グラフト化PETはSR-PETと同様、荷重状態での吸水性も優れていることが確認された。

### 3.2 吸水性と放水性の比較

試料がガラス板上の水滴を吸収し、反対側の空気面から放出する、いわゆる放水性を実験の項に示した方法で測定した。図3に測定結果を示す。

含水布帛の乾燥過程には、時間経過につれ水分減少率が一定に保たれる恒率乾燥期と、時間とともに水分減少率が低下する減率乾燥期とがあるが、その境目の水分率 (Critical moisture content : CMC) は、 $100\%_{RH}$ での平衡吸湿量に相当する<sup>19)</sup>。図3には、 $98\%_{RH}$ での吸湿量をCMCと見做し、各試料ごとに算出したCMCを矢印で示してある。図からわかるように、本実験での放水過程の大部分は恒率乾燥期に相当し、試料の水分保持率は放置時間に対してほぼ直線的に減少している。直線の勾配、すなわち乾燥速度は、未処理PET < 木綿 < SR-PET ≤ グラフト化PETの順である。

恒率乾燥期の乾燥速度は、布帛の構造や形態および繊維の種類には依存しないとされており<sup>18, 20)</sup>、図3の結果は異なる。しかし、本実験における初期水分率

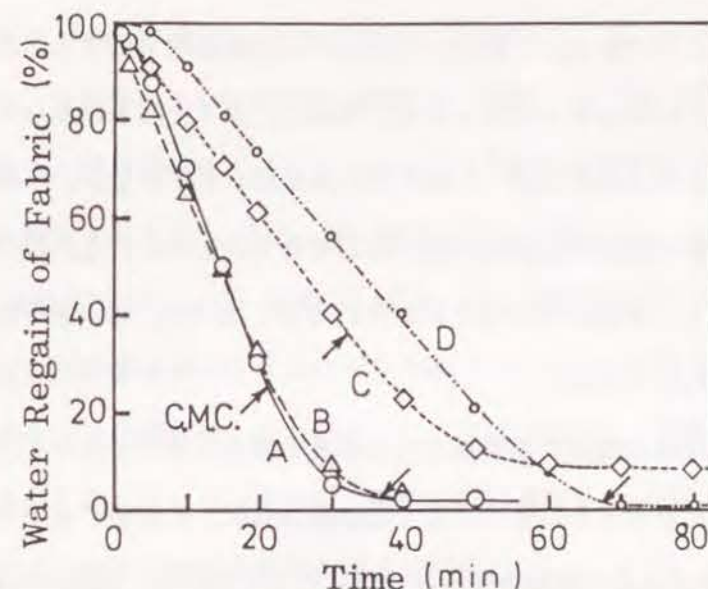


Fig.3 Water release from fabric ( $8\text{cm} \times 8\text{cm}$ ) put on glass plate having water droplets ( $0.52\text{g}$ ) on its surface.

A: 9.2% grafted PET, B: SR-PET, C: Cotton, D: PET

Arrow mark means the critical moisture content (CMC) which is calculated from the moisture regain at  $98\%_{RH}$  and the sample weight.

は恒率乾燥期に相当するとはいえ、減率乾燥期との境界に近い。また、図3に見られるように、ガラス板上の水が試料の放水面まで移動する初期段階では、直線からのずれが認められたが、その後の水分率の直線的減少は、通常の恒率乾燥機構とは異なり、布帛組織を通じて行なわれる吸水と拡散が定常的になり、放水と均衡した結果で、図3はこれらの要因が重畳した結果と考えられる。

図3の結果から結論的にいえることは、未処理PETや木綿と比較して、(A/A/MAA)グラフト化PETとSR-PETは乾燥速度が速く、短時間に水を



放出するということである。これは、これらの布帛組織内での吸水と水分の拡散の速さを反映しているものと考えられる。木綿は、表1と図2に示したように、吸水速度は速いが放水速度は遅く、疎水性の未処理PETに近い。木綿の放水速度が遅いのは、高い親水性と繊維形態に起因するものと思われる。このことは、長時間放水後にも、木綿の水分保持率が他の布帛に比べて、高い値を維持していることから裏付けられる。

水の拡散や放水性は繊維の集合体である糸条の構造に依存するが、(AA/M AA)グラフト化PETとSR-PETの繊維形態は、未処理PETと同様に単純である<sup>14)</sup>。液状水分の移動と蒸散を円滑に行うためには、繊維が水にぬれ易いこととともに、保水をおこさない繊維形態をとっていることが必要であることを木綿の結果は示している。

### 3. 3 吸湿性と放湿性の比較

繊維の吸湿と放湿の速度、すなわち水蒸気濃度変化の速度は、微小時間における繊維の吸湿量と外界と繊維間の水蒸気の濃度差に比例するというFickの法則に従うことが知られており<sup>24)</sup>、研究報告も多い。

吸湿過程において、飽和吸湿量を $a_e$ 、吸湿開始後の時間 $t$ における吸湿量を $a$ および吸湿速度定数を $k_a$ とすると、

$$\log(a_e - a) = -k_a t + \log a_e \quad (2)$$

の関係がある<sup>17, 21)</sup>。一方、放湿過程において、平衡放湿量を $d_e$ 、放湿開始後の時間 $t$ における放湿量を $d$ とし、放湿速度定数を $k_d$ とすると、次式が成り立つ<sup>21, 22)</sup>。

$$\log(d_e - d) = -k_d t + \log d_e \quad (3)$$

すなわち、吸湿量あるいは放湿量の対数が、時間 $t$ と1次の関係にあることを示す。しかし、放湿過程は、(3)式のような単純な直線関係で表すことができないという報告もある<sup>22)</sup>。また、単一数式モデルで表示しようという試みもあるが<sup>18)</sup>、本研究では、(3)式を用いてデーターの整理を行った。

木綿に近い平衡吸湿率を有するグラフト率14.8%のグラフト化PET編地と、この約1/2の吸湿性、すなわち、E/C混平編に近い平衡吸湿率をもつグラフト率9.2%のグラフト化PET編地の吸湿速度を、木綿やE/C混および未処理PETの値と比較した結果を図4に示す。

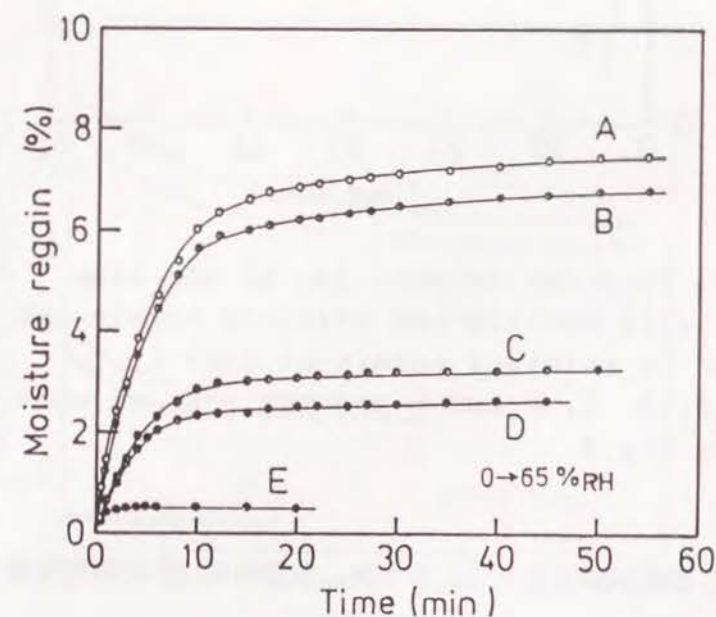


Fig.4 Moisture absorption of dry cloth at 20°C, 65% RH.  
A: Cotton, B: 14.8% grafted PET,  
C: 9.2% grafted PET, D: PET/Cotton,  
E: PET



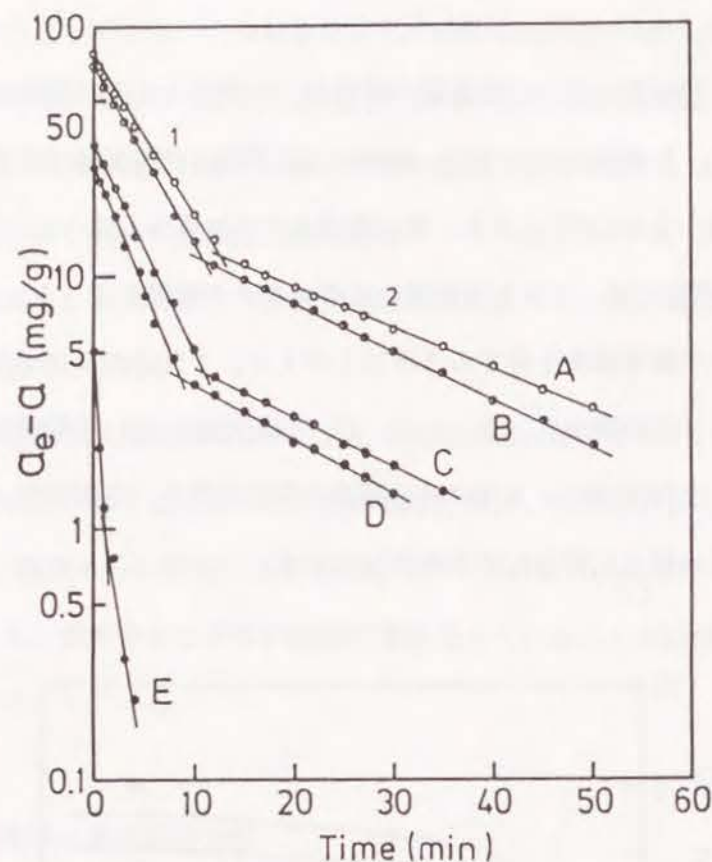


Fig.5 Relation between  $(a_e - a)$  and time.  
 $a_e$  is equilibrium moisture regain and  
 $a$  is moisture regain at time  $t$ .  
 A, B, C, D and E are the same as shown  
 in Fig.4.

縦軸の値は、絶乾試料を  $20^\circ\text{C}$ 、 $65\%_{\text{RH}}$  の雰囲気中に所定時間放置した時の吸湿率である。(2)式に従って  $\log(a_e - a)$  と時間との関係をプロットしたのが図5である。また  $20^\circ\text{C}$ 、 $98\%_{\text{RH}}$  で調湿した試料を  $20^\circ\text{C}$ 、 $65\%_{\text{RH}}$  の雰囲気に移した時の経時的な水分量の変化を図6に示し、図7に(3)式で与えられる  $\log(d_e - d)$  と時間との関係を図示してある。平衡吸湿率( $a_e$ )

と平衡放湿率( $d_e$ )は表2にまとめてある。

図4と5にみられるように、吸湿過程においては、各試料とも初期に急激に吸湿し、以後は次第に緩慢になって平衡になる。また、グラフト率の異なる2つのグラフト化PET試料はその平衡吸湿率に対応して、それぞれ木綿あるいはE/C混と類似の吸湿挙動をとる。

図5において、直線が折れ曲がる前と後での吸湿機構の違いは明らかではないが、前の段階では糸および繊維表面への水分の吸着が中心となり、後の段階では繊維内部への拡散と収着が支配的であると考えられる。このような2段階の吸湿挙動は、丹羽ら<sup>17)</sup>の報告とは異なるが、可塑剤を含む再生セルロース皮膜への

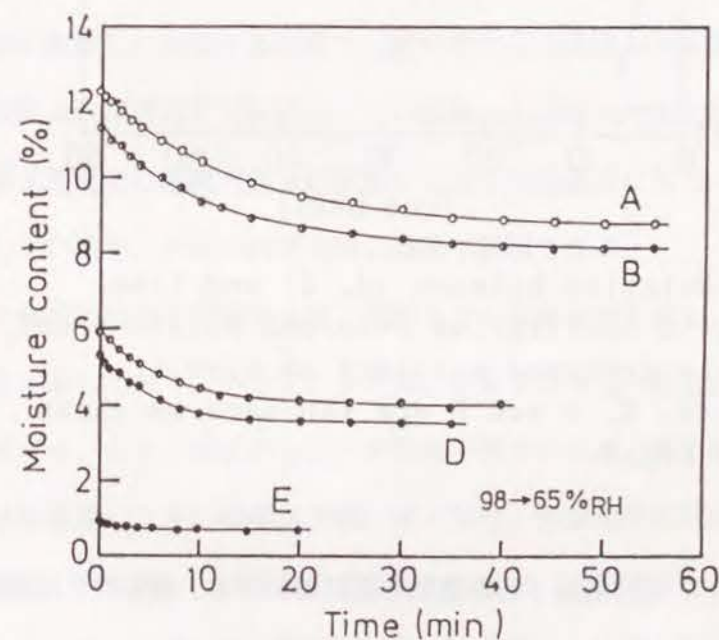


Fig.6 Moisture desorption of cloth at  $20^\circ\text{C}$ ,  $65\%_{\text{RH}}$  after preconditioning at  $20^\circ\text{C}$ ,  $98\%_{\text{RH}}$ .  
 A, B, C, D and E are the same as shown  
 in Fig.4.

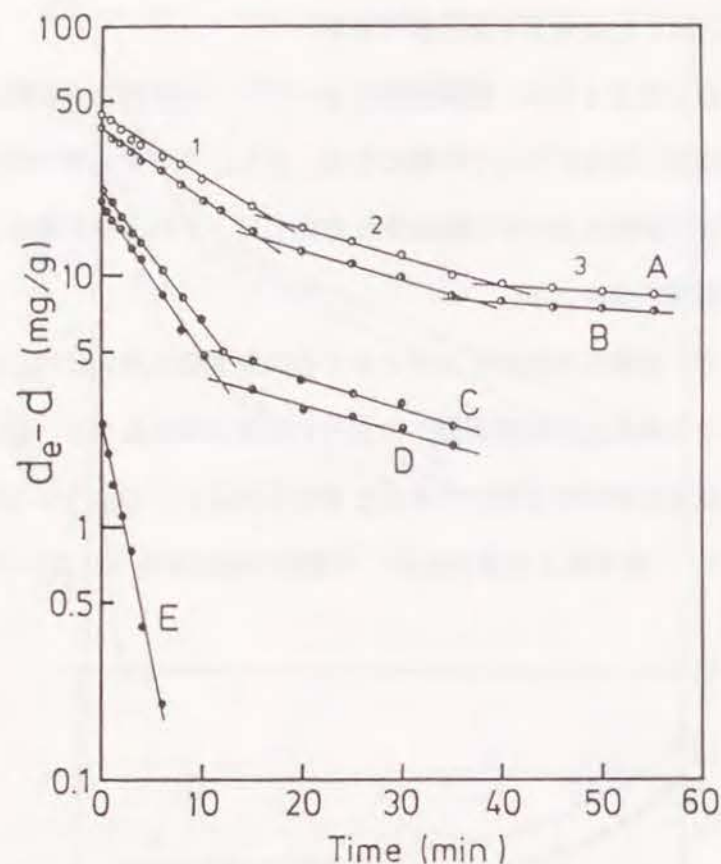


Fig. 7 Relation between  $(d_e - d)$  and time.  
 $d_e$  is equilibrium desorped moisture and  
 $d$  is desorped moisture at time  $t$ .  
 A, B, C, D and E are the same as shown  
 in Fig. 4.

水蒸気の吸着など、他の高分子と水蒸気の系においても、類似の2段階吸着現象が報告されている<sup>23)</sup>。

第1段階と第2段階の吸湿速度定数をそれぞれ $k_{a1}$ および $k_{a2}$ とし、図5から求めた値を表2にまとめた。図8に、 $k_{a1}$ および $k_{a2}$ と $20^\circ\text{C}$ 、 $65\%_{RH}$ における各試料の平衡吸湿率 $a_e$ との関係を示した。既に多くの繊維製品について知ら

れているように、吸湿量の大きい繊維の吸湿速度定数は、いずれも低い値を示すが<sup>17)</sup>、(AA/MAA)グラフト化PET試料も同様の結果であった。

放湿過程も図6に見られるように、初期段階で放湿量が大きく、その後平衡に近づく。吸湿量の大きい試料ほど放湿量も大きい、平衡に達する時間は長くなる。図7の $\log(d_e - d)$ と時間 $t$ との関係で見ると、放湿量の小さい未処理PET試料のみ(3)式に従うことを示して1つの直線で表されるが、他の放湿量の大きい試料では、木綿とグラフト率14.8%のPET試料は3段階、E/C混とグラフト率9.2%のPET試料は2段階の放湿挙動を示す。

このような放湿挙動はすでに多数報告されている。丹羽ら<sup>22)</sup>は、放湿過程の第1段階は試料布帛表面に保持されている水分および試料間隙に含まれる静止空気が急速に拡散して放湿する段階で、試料布帛面の蒸発が主要素であること、第2段階以降は内部拡散が支配的で、この段階では編織糸内部での拡散による放湿過程、第3段階では繊維内部での拡散が主体の放湿過程に基づくのではないかと考察しているが、本節の結果も同じ機構で説明できる。

図7から求めた第1段階から第3段階までの放湿速度定数 $k_{d1}$ 、 $k_{d2}$ 、 $k_{d3}$ の値を表2に示しておく。 $20^\circ\text{C}$ 、 $98\%_{RH}$ から $65\%_{RH}$ へ移したときの各試料の平衡放湿率 $d_e$ と $k_{d1}$ および $k_{d2}$ との関係を図9に示す。第1段階の放湿速度定数 $k_{d1}$ は放湿量の大きい繊維ほど低い値となり、吸湿速度定数の場合と同様の関係を示した。すなわち、放湿量の大きいものほど、放湿速度としては遅くなることを示している。一方、第2段階の放湿速度定数 $k_{d2}$ に関しては放湿率との間に明確な相関関係は見いだせなかった。

既に述べたように、(AA/MAA)グラフト化PET繊維は親水性の枝ポリマーと疎水性の幹ポリマーとからなる不均一な分子構造をとっている。しかし、



Table 2 Characteristic values of moisture absorption and desorption <sup>a)</sup>

No.	Material	Absorption 0→65%RH			Desorption 98→65%RH			
		$a_e$ (%)	$k_{a1}$ (1/min)	$k_{a2}$ (1/min)	$d_e$ (%)	$k_{d1}$ (1/min)	$k_{d2}$ (1/min)	$k_{d3}$ (1/min)
1	PET	0.50	0.620	0.233	0.70	0.182	—	—
2	AA/MAA 9.2% grafted PET	3.35	0.082	0.019	3.75	0.053	0.012	—
3	AA/MAA 14.8% grafted PET	6.98	0.071	0.019	7.42	0.029	0.012	0.002
4	PET/Cotton	2.70	0.097	0.021	3.30	0.061	0.011	—
5	Cotton	7.75	0.065	0.016	7.98	0.025	0.012	0.002

a) Moisture absorption and desorption are represented by the following equations, respectively.

$$\log(a_e - a) = -k_a t + \log a_e$$

$$\log(d_e - d) = -k_d t + \log d_e$$

$k_a$  and  $k_d$  are rate constants of absorption and desorption, respectively. Other notations are shown in Fig.5 and 7.

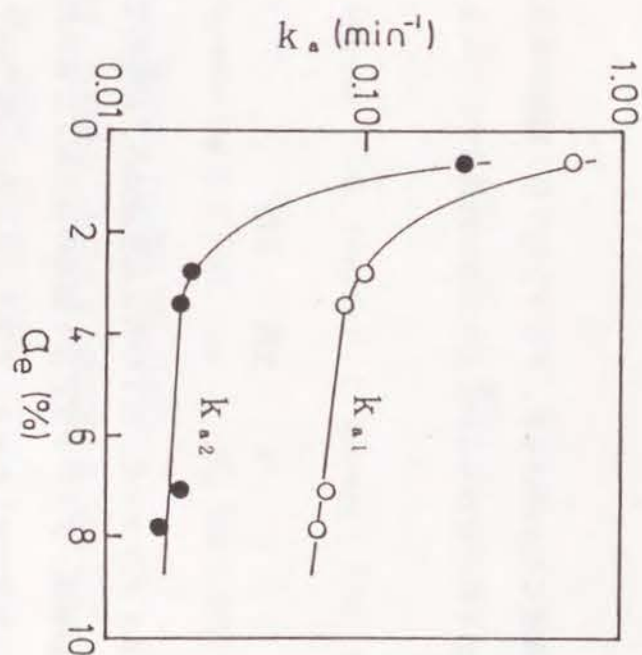


Fig.8 Relation between equilibrium moisture regain ( $a_e$ ) and rate constants of moisture absorption ( $k_{a1}$ ,  $k_{a2}$ ).

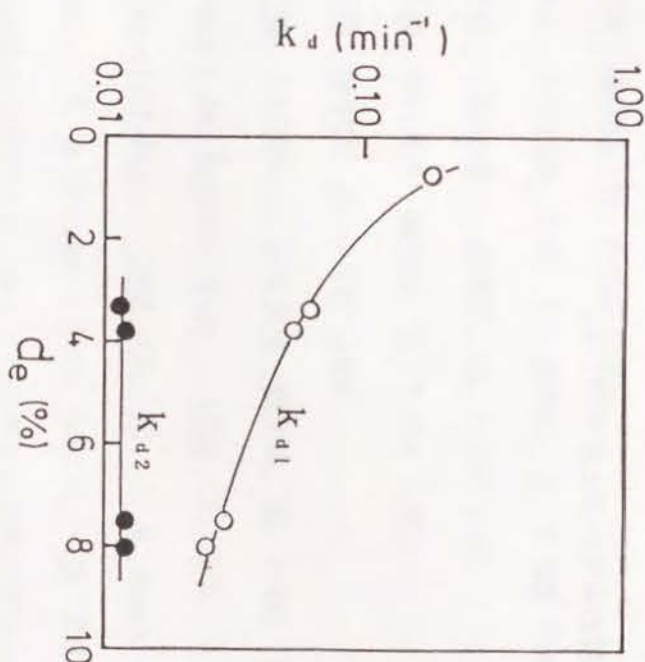


Fig.9 Relation between equilibrium moisture desorption ( $d_e$ ) and rate constants of moisture desorption ( $k_{d1}$ ,  $k_{d2}$ ).

このような特殊構造にもかかわらず、グラフト化PET繊維の吸湿および放湿挙動は、木綿繊維のそれと変わらないことを本節の結果は示している。

#### 4. 結 語

(AA/MAA)グラフト化PETのNa塩型編地の、経時的な水分移動特性を評価した。その結果、グラフト化PET編地の吸水および放水性は、繊維表面のみを親水性化合物で被覆したSR-PETと良く似た挙動を示し、荷重下での吸水量は木綿よりも多く、吸水拡散による放水性は木綿より速いことを見いだした。

さらに、グラフト化PET編地の吸湿性およびその経時変化は代表的な天然繊維である木綿と変わらないことが判明した。

#### 文 献

- 1) J. H. Andreen, J. W. Gibson, O. C. Wetmore ; Text. Res. J., 23, 11 (1953)
- 2) J. L. Spencer-Smith ; Text. Res. J., 36, 855 (1966)
- 3) 平山順之 ; 織学誌, 19, 582, 769 (1963)
- 4) 丹羽雅子、内野政子、森下文子 ; 織消雑, 8, 249 (1974)
- 5) 弓削 治 ; 織消雑, 15, 261 (1979)
- 6) 諸岡晴美、丹羽雅子 ; 家学誌, 30, 320 (1979)
- 7) H. N. Yoon, A. Buckley ; Text. Res. J., 54, 289 (1984)
- 8) R. N. DeMartino ; Text. Res. J., 54, 516 (1984)
- 9) 大口正勝 ; 織学誌, 37, P-252 (1981)
- 10) 原田隆司、土田和義、内山 生 ; 織機誌, 35, P-203 (1982)
- 11) 原田隆司、土田和義 ; 織機誌, 36, P-586 (1983)
- 12) 大口正勝、安村友秀 ; 織学誌, 37, T-354 (1981)
- 13) 大口正勝 ; 織学誌, 40, T-147 (1984)
- 14) 大口正勝、井桁規矩二、安村友秀 ; 織学誌, 36, T-435 (1980)
- 15) P. Larose ; Am. Dyestuff Rept., 1942, (5), 105 ; J. H. Kettering ; Am. Dyestuff Rept., 1948, (2), 73 ; E. M. Buras, Jr., C. F. Goldthwait, R. M. Kraemer ; Text. Res. J., 20, 239 (1950)
- 16) 日本繊維製品消費科学会 ; 第10回消費性能試験法講習会テキスト、p. 36 (1983)



- 17) 丹羽雅子、野坂靖子；織消誌、5, 73 (1964)
- 18) 中島利誠、進藤 緑；織学誌、37, T-347 (1981)
- 19) J. M. Preston, J. C. Chen ; J. Soc. Dyers & Colourists, 62, 361 (1946)
- 20) L. Fourt, A. M. Sookne, D. Fishman, M. Harris ; Text. Res. J., 21, 26 (1951)
- 21) 諸岡晴美、丹羽雅子；家学誌、30, 328 (1979)
- 22) 丹羽雅子、野坂靖子；織消誌、5, 247 (1964)
- 23) 小野木重治、浅井治海、；織学誌、17, 1185 (1961)；岸本 昭；高分子学会編「高分子と水分」、p. 74, 幸書房 (1972)

## 第8章 PET布帛の吸湿性と 衣服内微空間湿度との関係

### 1. 緒 言

衣服の着用状態において皮膚から蒸発される水分は、衣服材料の両側に存在する湿度の差に応じ、外気側へ移送される。その機構には、布帛の間隙を通しての水分移動と、繊維内部における水分移動の2つがある<sup>1)</sup>。前者は布帛の構造に支配され、後者は繊維材料の親水特性に依存する。外気が高温多湿状態の時には、この水分移動速度が小さくなり、皮膚表面から除去されにくくなることが着用時の不快感の主たる原因<sup>2)</sup>と考えられる。したがって、着用時に快適性をもたらす衣服材料としては、吸水・吸湿性を有するとともに、適度な速度で水分を放散するものがよいことになる<sup>3)</sup>。

前章で、アクリル酸(AA)とメタクリル酸(MAA)をグラフト重合したポリエチレンテレフタレート(PET)繊維の吸湿特性は、代表的な親水性繊維である木綿とほとんど変わらないことを述べたが<sup>4)</sup>、このような水分移動特性を有する(AA/MAA)グラフト化PET繊維は、疎水性のPET繊維に比べ、衣服材料として快適な着用感を与え得るものと考えられる。そこで本章では、上記のグラフト重合による親水化PET繊維の衣服材料としての適性を評価するために、発汗状態下にある衣服内微空間の湿度変化を検討した。

発汗系のモデルとして、梅雨時にレインコートなど緻密布帛を着用した時のような不快状態を考えることにした。すなわち、発汗箱を作成しその発汗面を試料

布帛で覆い、布帛の外側を不透湿膜で密封して衣服内微空間のモデルとした。

## 2. 実 験

### 2. 1 PET試料

第7章と同じPET試料を用いた。これらの試料の他に、PETフィラメント織物（ツイル）と、2種の木綿織物（ローンとブロード）についても比較検討した。試料の重量（目付け）、JIS L1080記載の方法で測定した通気度、および20℃、65%RHと98%RHでの平衡吸湿率とを表1に示す。

### 2. 2 衣服内微空間湿度の測定装置

測定装置の概略を図1に示す。厚さ1.5cmの発泡ポリスチレンを用いて、上方が開いた縦・横・深さがそれぞれ15cm・10cm・3cmの箱を作成した。箱の底部に家庭用電気アイロンのヒーター（100V、450W、絶縁カバー付き）を取り付け、ヒーターをはさむ縦・横・厚さがそれぞれ14.8cm・9.8cm・0.1cmの2枚の銅板を設置し、その上に銅板と同じ面積の濾紙（No. 5A）を置いた。濾紙の中心には、マイクロシリンジ針先から水が連続的に供給されるようにした。箱の中央空間部には、ヒーターの温度制御を行うための熱電対と、微空間部の相対湿度を経時的に測定する湿度計を取り付けた。箱の開口部に試料布帛をのせ、箱の中の湿度変化を測定した。

Table 1 Evaluated samples.

No.	Material	Fabric	Weight (g/m <sup>2</sup> )	Permeability (ml/sec·cm <sup>2</sup> )	Moisture regain at 20°C (%)	
					65%RH	98%RH
1	PET	interlock	210	120	0.45	0.72
2	PET	twill	122	16	0.43	0.72
3	AA/MAA 9.2% grafted PET (Na-salt form)	interlock	265	77	3.35	7.83
4	AA/MAA 14.8% grafted PET (Na-salt form)	interlock	283	65	6.98	17.70
5	PET/Cotton (65/35 by wt.)	plain kint	116	135	2.70	8.64
6	Cotton	plain kint	123	110	7.75	24.00
7	Cotton	lawn	91	39	7.72	23.40
8	Cotton	broad	123	9	7.76	24.10



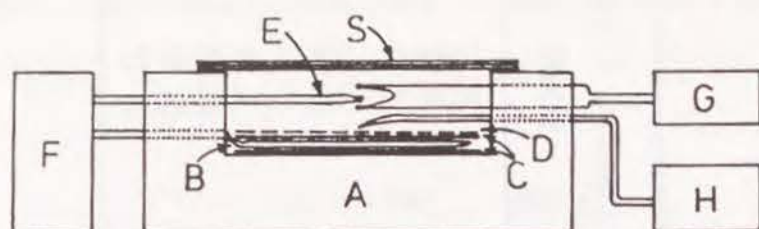


Fig.1 Apparatus as a model microspace between clothes and skin.

A: Vessel of polystyrene foam (length  $\times$  width  $\times$  depth = 15cm  $\times$  10cm  $\times$  3cm), B: Heater, C: Copper plate, D: Filter paper, E: Thermocouple, F: Thermal regulator (thermometer), G: Hygrometer, H: Water supplier, S: Sample cloths (3 layers)

This apparatus is settled under the atmosphere of 20°C, 65% RH or 80% RH. Sample cloths (S) are fixed on this apparatus (A) and the relative humidity within the model microspace is measured as a function of time. After 10min., a polyethylene (PE) film is put over the sample cloths (S) for 10min. and then the PE film is put off.

本測定装置では、衣服内微空間に気化した水分が試料布帛にどのように吸湿され、微空間内の相対湿度をどのように変化さすかを測定することが可能である。

### 2. 3 湿度変化の測定

上記の衣服内微空間湿度測定用の装置を恒湿恒温室に置き、試料布帛をのせて微空間相対湿度の変化を測定した。試料の編織構造や厚さなどが気相水分の拡散

に直接影響するのを避けるため、測定は同一試料を3枚重ねて行った。

測定操作は以下のようにした。測定装置のヒーターを加熱し、純水供給量が1 ml/hrになるように調整した。この供給水の量は、6.9 g/m<sup>2</sup>・hrに相当し、盛夏に成人が室内生活している時の発汗量に該当する<sup>5)</sup>。予め測定雰囲気は調湿しておいた試料を測定装置開口部に装着し、箱空間温度を衣服着用条件に近い35°Cに制御した。試料を装着してから10分後に、試料の上から厚さ200  $\mu$ mの不透過性のポリエチレン(PE)フィルムで覆い、所定時間後(本実験では10分まで)の湿度を測定した。この後、PEフィルムを除去し、5分と10分後の湿度を測定した。PEフィルムをのせてからの測定時間を10分間に限定したのは、平衡状態に近づいた後では試料素材間の吸湿特性の差が出にくいと予想したからである。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 モデル衣服内微空間での経時的湿度変化

測定装置を20°C、65%RHと80%RHの恒湿恒温室に置き、各試料布帛について測定したモデル衣服内微空間の湿度変化をそれぞれ図2と図3に示す。試料布帛をPEフィルムで覆うと約2分後に湿度が急上昇し、その後ゆるやかに湿度が上昇する。湿度上昇の程度は布帛の種類によって異なり、吸湿率の高い布帛ほど微空間内の湿度は低い傾向を示した。なお、測定装置開口部に試料布帛を置かず、PEフィルムのみで覆った時の経時的湿度変化は、未処理PET加工糸イン

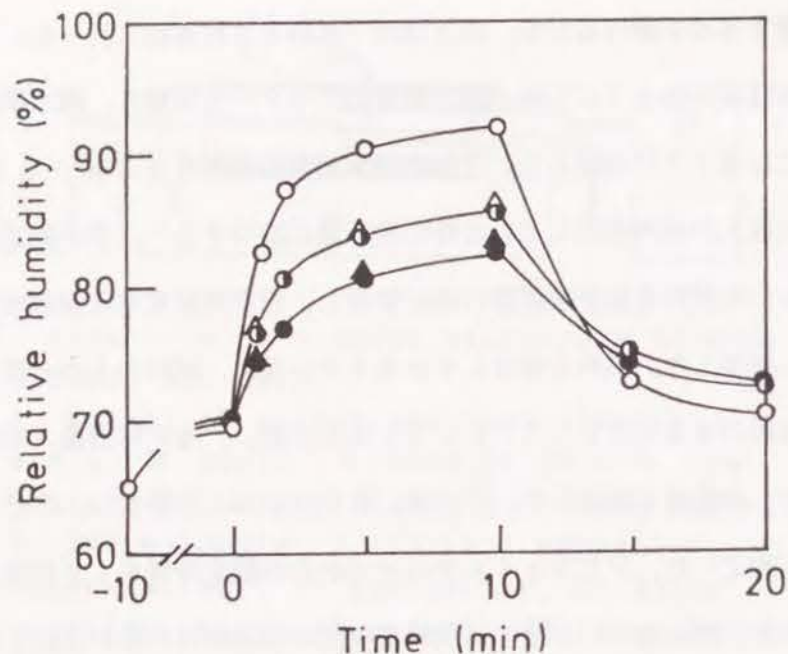


Fig.2 Time dependence of relative humidity within model microspace.  
Atmosphere: 20°C, 65% RH  
PE film is put over sample cloths at 0min. and after 10min., it is put off.  
○ : PET (interlock), ○ : 9.2% grafted PET, ▲ : 14.8% grafted PET, △ : PET/cotton, ● : Cotton (plain knit)

ターロックを試料にした時とほぼ同じであった。

PEフィルムで覆った平衡状態では湿度は100%近くにまで上昇するはずであるが、フィルムで覆ってから10分後では、いずれの試料もモデル空間湿度はまだ平衡に達していない。特に、親水性の布帛ほど相対湿度は低い値である。すなわち、本実験のように外部への水分放散が阻害されている場合には、吸湿性布帛は衣服内微空間の湿度上昇を抑え、蒸れ感の少ない快適な着用感を与えること

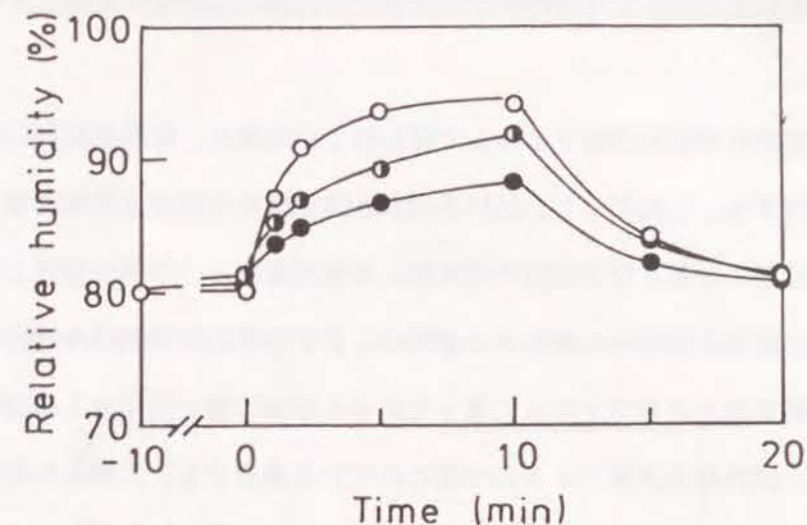


Fig.3 Time dependence of relative humidity within model microspace.  
Atmosphere: 20°C, 80% RH  
Experimental method and symbols are the same as shown in Fig.2.

がわかる。水分が外部に放散できる場合には、当然ながら、発汗量と布帛の吸湿性、通気性、放湿性などの水分移動特性とのバランスにより、着用快適感の得られる時間は長くなる。

### 3. 2 試料の通気性と湿度変化

図2と図3に示したように、PEフィルムを除去してから10分経過後のモデル微空間の湿度は、試料に関係なく、試料布帛の上にPEフィルムを覆う前とほぼ同じ値になった。一般に、布帛の密度、すなわち通気性が微空間湿度に影響す



るが<sup>3)</sup>、本研究で用いた布帛程度の通気性の差は微空間湿度に影響しないことが示された。

試料布帛の外側が不透湿フィルムで覆われている場合、微空間湿度は試料の吸湿量に依存する。したがって、試料布帛内への気体水分子の拡散が重要となる。そこで、拡散の目安となる試料の通気性と微空間湿度との関係を整理してみることにした。図4に通気性の異なる2種類のPET布帛と3種類の本綿布帛について、その通気性とPEフィルムで覆ってから5分後の微空間湿度との関係を比較して示す。試料が不透湿フィルムで覆られている場合でも、実験した時間内では布帛の通気性の差は微空間湿度に影響しない。これは図2と図3の結果に、試料布帛間の密度の違いを考慮しなくてもよいことを意味する。布帛組織内への水分

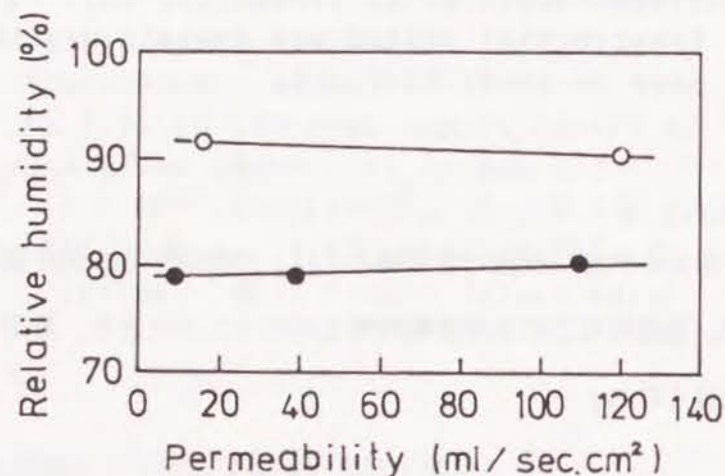


Fig.4 Relation between relative humidity within model microspace and permeability of sample cloth.

Values of the relative humidity are those of 5min. after PE film was put over sample cloths. Atmosphere: 20°C, 65% RH.

○ : PET, ● : Cotton

の拡散が微空間湿度の変化する速度に比べて、充分速いことによるものと考えられる。

### 3. 3 試料の吸湿能力と微空間湿度

試料布帛の外側を不透湿PEフィルムで覆った場合、モデル微空間の湿度は吸

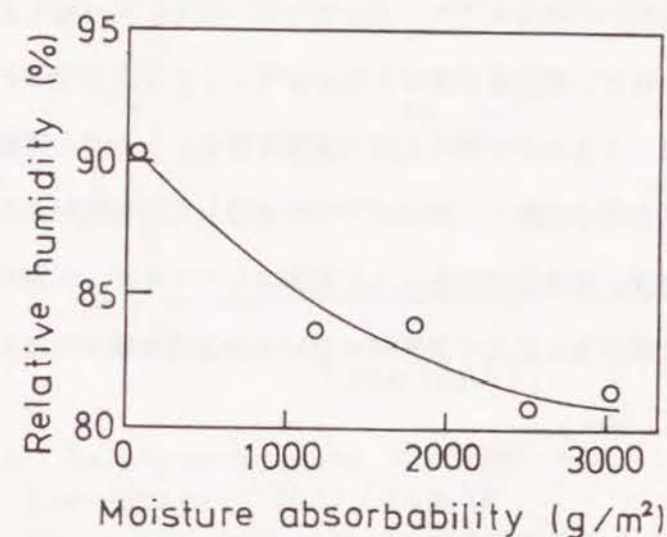


Fig.5 Relation between relative humidity within model microspace and moisture absorbability of sample cloth.

Values of the relative humidity have the same meaning as shown in Fig.4. The moisture absorbability is given by the following equation.

$$\left[ \frac{(MR_{98} - MR_{65})}{100} \right] \times Wt$$

$MR_{98}$  : Moisture regain (%) of sample at 20°C, 98% RH

$MR_{65}$  : Moisture regain (%) of sample at 20°C, 65% RH

$Wt$  : Sample weight (g/m²)

湿性の高い試料ほど低い値であることを3.1項で述べたが、これはモデル微空間内の試料布帛の重量を一定とした時の結果ではない。そこで、本節では、微空間内の試料布帛が吸湿できる水分量、すなわち吸湿能力が微空間湿度にどのように影響するか調べた。

98%RHと65%RHにおける平衡吸湿率の差(%)と試料重量(g/m<sup>2</sup>)との積を各試料の吸湿能力と見做し、この値(g/m<sup>2</sup>)とPEフィルムをのせてから5分後の微空間湿度との関係をプロットしてみた。図5にその結果を示す。吸湿能力の大きいものほど、微空間湿度の上昇が少ないことがより明確となる。

Smith<sup>6)</sup>は、人体からの発汗に伴う放熱を想定したモデル実験において、親水性と疎水性の布帛を比較し、前者の方が布を通しての放熱が大きく、発汗時における人体の発熱に緩衝効果があることを報告しているが、本節の結果も吸湿性の布帛は、その吸湿量に応じて発汗時における快適着用感を与える時間が長くなることを示している。

### 3.4 経時変化の速度論的取扱

第7章で布帛の吸湿過程は、飽和吸湿量を $a_s$ 、吸湿開始時から時間 $t$ 分後における吸湿量を $a$ 、吸湿速度定数を $k_a$ 、定数を $c$ とすると、

$$\log(a_s - a) = -k_a t + c \quad (1)$$

で表わされ、(AA/MAA)グラフト化PET布帛の場合、吸湿速度は2段階に変化することを前章で述べた。したがって、モデル微空間内の湿度は試料の吸湿性と表裏の関係にあり、最終的に到達する微空間相対湿度を100%とし、時間 $t$ 分後における相対湿度をRH(%）、湿度上昇の速度定数を $K$ 、定数を $c'$

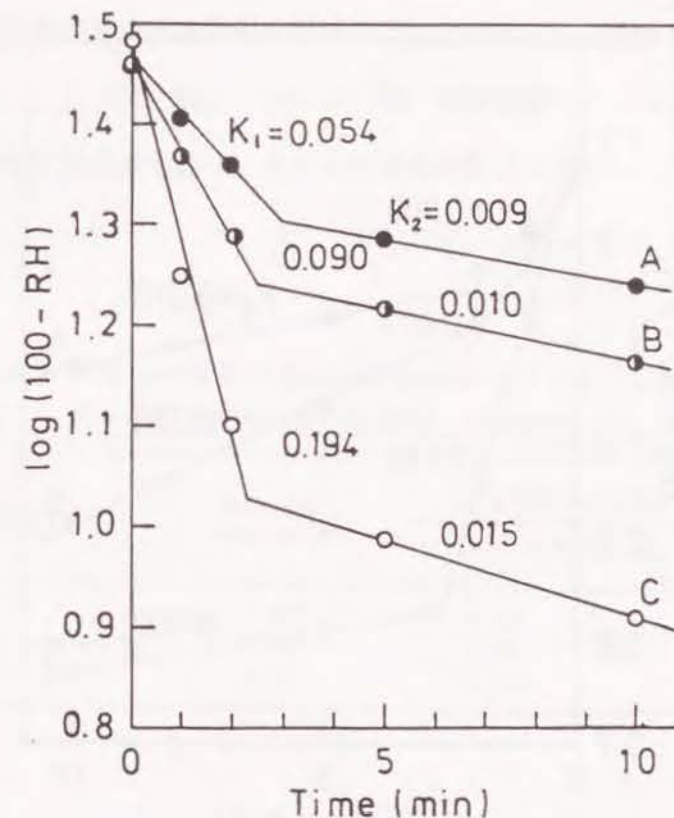


Fig.6 Relation between (100-RH) and time.  
Atmosphere: 20°C, 65% RH  
RH is the relative humidity (%) within the model microspace. Rate constant  $K$  is calculated from the following equation, where  $t$  is time (min.).  
 $\log(100-RH) = -Kt + \text{constant}$   
A: Cotton, B: 9.2% grafted PET, C: PET

とすると、微空間の相対湿度は次式で表わされる。

$$\log(100 - RH) = -Kt + c' \quad (2)$$

図2と図3の結果を(2)式で整理すると、それぞれ図6と図7の結果が得られる。微空間湿度の上昇も吸湿挙動と同様に、2段階に変化することを示す。



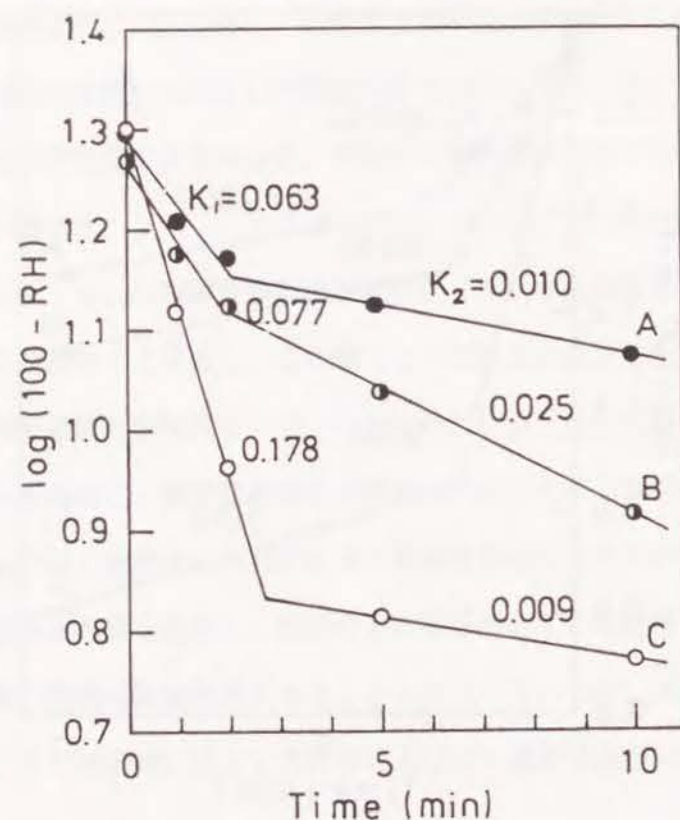


Fig.7 Relation between  $\log(100 - RH)$  and time.  
Atmosphere: 20°C, 80% RH  
For A, B, C and the calculation of K,  
see Fig.6.

2段階の湿度上昇機構として、下記の機構が考えられる。すなわち、急速な湿度の上昇が見られる前段階では、モデル微空間外部への水分の放散ができないため、試料の吸湿量を越える水分が供給されて湿度が上昇する。この段階では、試料の繊維表面で吸湿が起こっているものと考えられる。後の段階は、吸湿が試料の繊維内部で起こる過程であると思われる。

図6と7に見られるモデル微空間内の湿度の変化は、前章の結果と類似してお

り、吸湿過程前期段階の速度定数と本章の湿度上昇過程前期段階の速度定数は、表2に示すようにオーダー的に一致している。吸湿容量の大きいものほど吸湿速度も微空間湿度上昇速度も遅く、それらの速度定数はほぼ等しいことが明らかになった。

Table 2 Rate constant of moisture absorption<sup>4)</sup> and relative humidity increase within model microspace (1st step).

No.	Material	Moisture absorption <sup>4)</sup>	Relative humidity increase	
			at 20°C, 65%RH	at 20°C, 80%RH
1	PET	0.620	0.194	0.178
2	9.2% grafted PET	0.082	0.090	0.077
3	Cotton	0.065	0.054	0.063

#### 4. 結 語

(AA/MAA) グラフト化PET布帛と未処理PET、木綿およびPET/木綿混紡糸布帛とについて、衣服内微空間モデル装置を用い、発汗状態での相対湿度の経時変化を比較検討した結果、グラフト化PET布帛のように吸湿能力の大きい布帛は、発汗時における衣服内微空間の湿度上昇を抑制し、快適着用感を与える時間を長くする。また、発汗に伴う衣服内微空間の相対湿度の上昇は、発汗部を非接触状態で覆う布帛の吸湿挙動と反対の関係になり、平衡状態の上限相対湿度から所定時間における相対湿度を差し引いた値の対数は、時間に対して2段階に変化する直線関係で表わされることを見いだした。

## 文 献

- 1) Kaswell ; "Textil Fibers, Yarns and Fabrics ", Reinhold Publishing Corp., N. Y. (1953)
- 2) Galbraith, R. L., et al. ; Text. Res. J., 32, 236 (1962)
- 3) 弓削 治 ; 織消誌、15, 261 (1974)
- 4) 大口正勝 ; 織学誌、42, T-704 (1986)
- 5) 久野 寧 ; 「汗の話」、光生館、p. 88 (1975)
- 6) J. L. S. Smith ; Text. Res. J., 36, 855 (1966)

## 第 3 編 の ま と め

衣服の着用感は材料の親水性と密接な関係にあり、着用時に快適性をもたらす衣服材料としては、吸湿性を有するとともに、適度な放湿性を有することが必要である。本編では、(AA/MAA)グラフト化PET布帛の吸湿・放湿性および吸湿性と衣服内微空間湿度との関係を代表的な親水性衣料材料である木綿のそれと比較し、グラフト化PET布帛は人体からの発汗に対して有効に機能し、蒸れ感を少なくして、着用時の快適性が要求される衣服材料に適していることを実証した。



## 発 表 論 文 リ ス ト

本論文の内容は、以下のリストに掲げたように発表した。

- 第1章 : 織学誌、35, T-28 (1979)
- 第2章 : 織学誌、36, T-435 (1980)
- 第3章 : J. Soc. Fiber Sci. & Tech. Japan, 46, 289  
(1990)
- 第4章 : 織学誌、37, T-354 (1981)
- 第5章 : 織学誌、40, T-147 (1984)
- 第6章 : 織学誌、41, T-323 (1985)
- 第7章 : 織学誌、42, T-704 (1986)
- 第8章 : 織学誌、45, 60 (1989)

## 謝 辞

本研究は、東洋紡績（株）総合研究所において、合成繊維改質研究の一環として行ったものである。

本論文をまとめるにあたり、御懇篤な御指導を賜りました京都大学化学研究所の宮本武明教授、並びに同大学工学部高分子化学教室の東村敏延教授、同 川端季雄教授に衷心より感謝申し上げます。また、温かい励ましと懇切丁寧な直接的御指導を頂きました東洋紡績の安村友秀専務取締役、一志道生常務取締役、松井敏美常務理事並びに元・東洋紡績常務理事の宗像秀明博士に厚くお礼申し上げます。

更に、本研究の遂行に当たり種々の御教示、御厚情を頂きました東洋紡績の安田浩博士、原田隆司博士、斉藤實主席部員および、旧・染色加工研究室の諸兄に深く謝意を表します。また、実験に御協力下さった井桁規矩二氏に心からの謝意を表します。